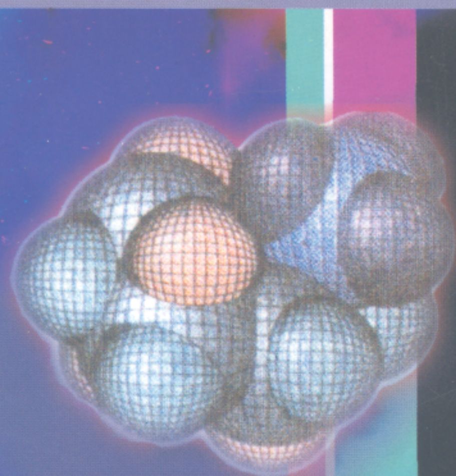
GS. TSKH. NGÔ THỊ THUẬN

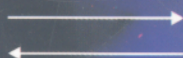
HOÁ HỌC HỮU CƠ

PHẦN BÀI TẬP

TẬP 1

DÙNG CHO SINH VIÊN KHOA HÓA
CÁC TRƯỜNG ĐẠI HỌC VÀ CAO ĐẲNG









NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

GS.TSKH. NGÔ THỊ THUẬN

HÓA HỌC HỮU CƠ

PHẦN BÀI TẬP

Tập 1

Dùng cho sinh viên Khoa Hóa các trường đại học, cao đẳng



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

HÀ NỘI

Lời nói đầu

Nhằm giúp sinh viên nắm vững giáo trình **Hóa học Hữu cơ** *chúng tôi biên soạn cuốn :* **Hóa học Hữu cơ, Phần Bài tập.**

Cuốn sách gồm ba phần : trong phần một chúng tôi tóm tắt một số phương pháp dùng để nối mạch và giảm mạch cacbon, các phản ứng chủ yếu của dẫn xuất halogen, hợp chất cơ magie và muối diazoni, vì đó là các hợp chất được dùng nhiều trong tổng hợp hữu cơ, cũng như các phương pháp bảo vệ một số nhóm chức.

Trong phần hai và phần ba là các bài tập kèm lời giải. Phần này gồm 14 chương được phân đều từ đại cương sang hidrocacbon rồi đến các chức. Có thể có nhiều cách giải bài tập khác nhau, ở đây chỉ đưa ra phương pháp mà theo chúng tôi là hợp lí hơn cả.

Cuốn sách này được dùng làm tài liệu học tập cho sinh viên, học viên cao học và nghiên cứu sinh ngành Hóa các trường đại học, ngoài ra còn dùng làm tài liệu tham khảo cho cán bộ giảng dạy các trường đại học, cao đẳng và giáo viên phổ thông trung học cũng như những ai quan tâm đến Hóa học Hữu cơ.

Tác giả xin chân thành cám ơn GS.TSKH. Phan Tống Sơn, GS.TSKH Đặng Như Tại và GS.TSKH. Nguyễn Đức Huệ đã có nhiều đóng góp quý báu cho cuốn sách.

Chắc chắn cuốn sách không tránh khỏi những thiếu sót, tác giả mong nhận được những ý kiến đóng góp xây dựng.

Tác giả

MỤC LỤC

PHẦN BA

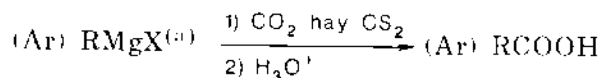
BÀI GIẢI

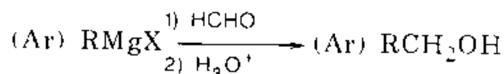
Phần một

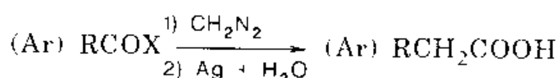
MỘT SỐ VẤN ĐỀ CHUNG

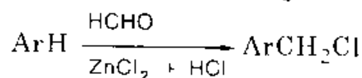
I. CÁC PHƯƠNG PHÁP NỐI MẠCH CACBON

1. Nối thêm một nguyên tử cacbon

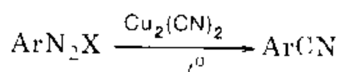


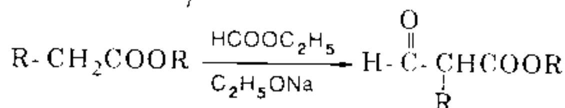


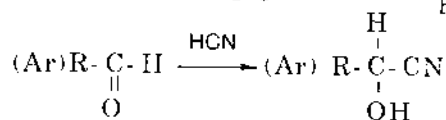






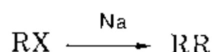


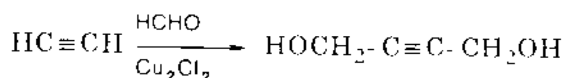


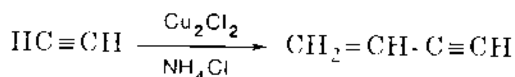


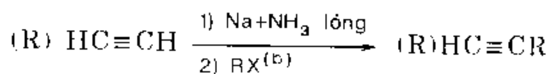
(Trường hợp này cũng dùng cho xeton)

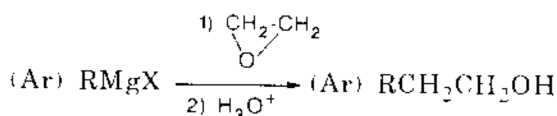
2. Nối thêm một hoặc nhiều nguyên tử cacbon

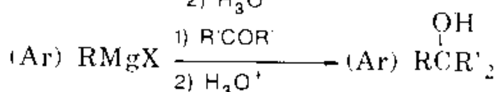


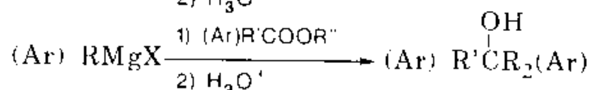






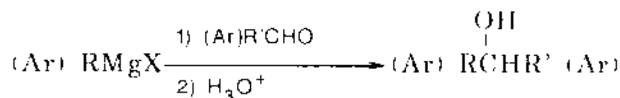


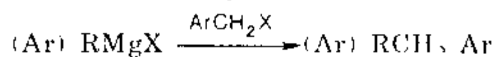


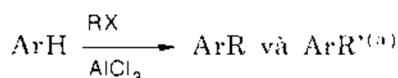


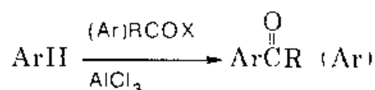
(a) (Ar) R có nghĩa là thay R bằng Ar.

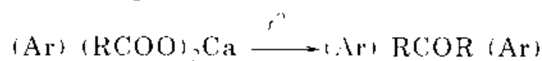
(b) Chỉ xảy ra đối với ankyl halogenua bậc một và bậc hai.

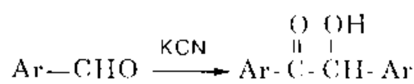


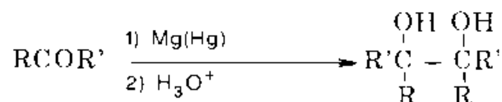


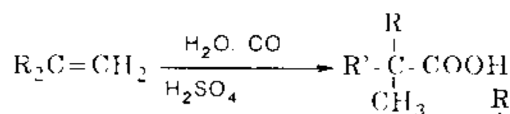


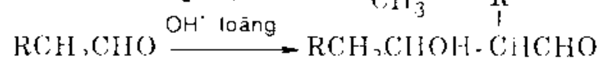


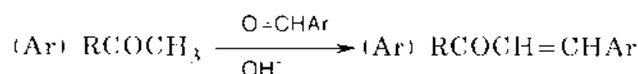






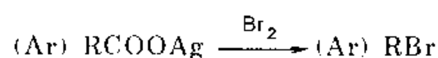


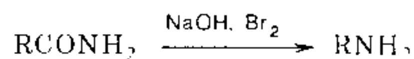




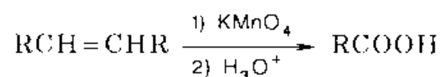
II. CÁC PHƯƠNG PHÁP GIẢM MẠCH CACBON

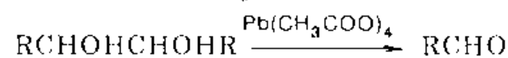
1. Giảm một nguyên tử cacbon

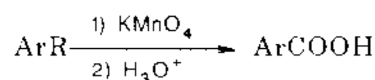


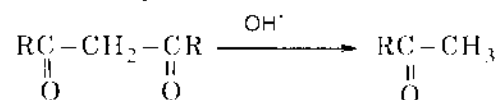


2. Giảm một hoặc nhiều nguyên tử cacbon

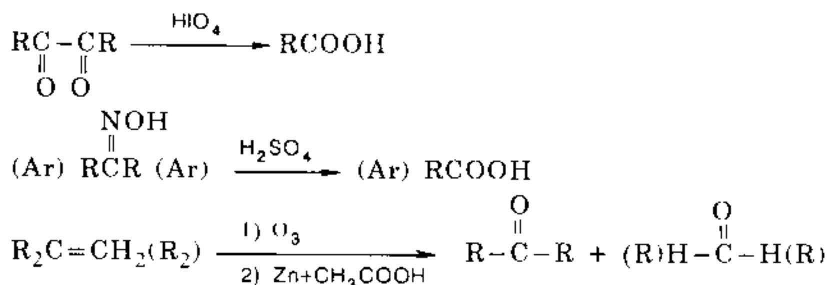








(a) Nếu gốc R có chứa hơn hai nguyên tử cacbon thì xảy ra chuyển vị



III. CÁC PHẢN ỨNG CỦA ANKYL- VÀ ARYL HALOGENUA

1. $R\text{-}X^{(a)} + NaCN \longrightarrow R-CN$

2. $R\text{-}Br + Cu_2(CN)_2 \xrightarrow{DMSO^{(b)}} R-CN$

3. $R\text{-}X^{(a)} + NaOH$ (dd nước) $\longrightarrow R-OH$

4. $R\text{-}X + NaOCOR'(Ar) \longrightarrow ROCOR'\ (Ar)$

5. $R\text{-}X^{(a)} + NaOR\ (Ar) \longrightarrow ROR\ (Ar)$

6. $(Ar)\ R\text{-}X + Mg \longrightarrow (Ar)\ RMgX$

7. $(Ar)\ R-X + Li \longrightarrow (Ar)\ RLi$

8. $R\text{-}X + LiH \xrightarrow{LiAlH_4} RH$

9. $RCH_2-CHX-CH_2R' + KOH(ancol) \longrightarrow RCH_2CH=CHR' + RCH=CH-CH_2R'$

10. $R-X^{(a)} + NaC\equiv CH \xrightarrow{NH_3\ lỏng} R\text{-}C\equiv CH$

11. $(Ar)\ R-X + NaNH\ (Ar, R) \xrightarrow{NH_3\ lỏng} (Ar)RNH\ (Ar,R)$ (với H gắn vào N)

12. $ArX + NaOH$ (dd nước) $\xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ 350^\circ C,\ 280atm} ArOH$

13. $R-X^{(a)} + NaNHCOR'(Ar) \longrightarrow RNHCOR'\ (Ar)$

14. $(CH_2)_n(CH_2X)_2 + NH_3 \longrightarrow (CH_2)_n(CH_2)_2NH$ (n = 2 hoặc 3)

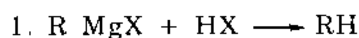
15. $RX^{(a)} + NaCH(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow RCH(COOC_2H_5)_2$

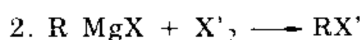
16. $RCCl_2H\ (R) \xrightarrow{H_2O\ +\ OH^-} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H\ (R)$

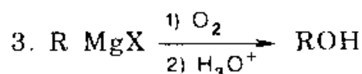
(a) Phản ứng này không dùng cho ankyl halogenua bậc ba vì nó bị chuyển thành olefin.

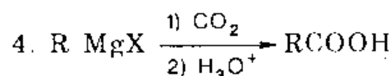
(b) Dimetylsunfoxit.

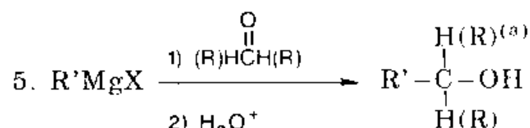
IV. CÁC PHẢN ỨNG CỦA HỢP CHẤT CƠ MAGIE

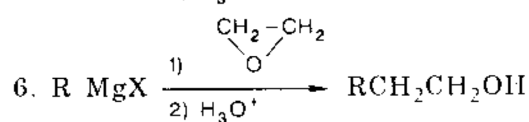

1. $R\,MgX + HX \longrightarrow RH$

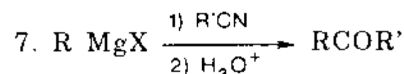

2. $R\,MgX + X'_2 \longrightarrow RX'$

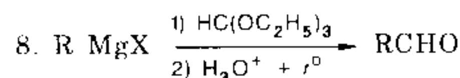

3. $R\,MgX \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ O_2} ROH$

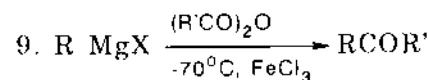

4. $R\,MgX \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ CO_2} RCOOH$

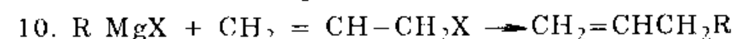

5. $R'MgX \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ (R)HC(=O)H(R)} R'-C(H(R))(H(R))-OH$ [a]

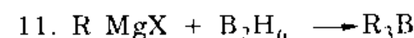

6. $R\,MgX \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ CH_2-CH_2 \text{ (epoxide, O)}} RCH_2CH_2OH$

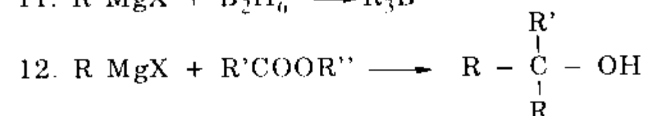

7. $R\,MgX \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ R'CN} RCOR'$

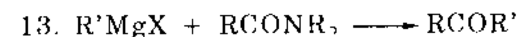

8. $R\,MgX \xrightarrow[2)\ H_3O^+\ +\ t^0]{1)\ HC(OC_2H_5)_3} RCHO$

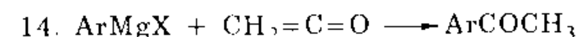

9. $R\,MgX \xrightarrow[-70^0C,\ FeCl_3]{(R'CO)_2O} RCOR'$

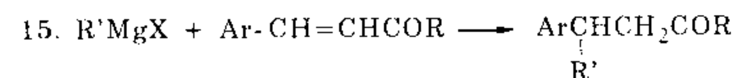

10. $R\,MgX + CH_2 = CH-CH_2X \longrightarrow CH_2=CHCH_2R$


11. $R\,MgX + B_2H_6 \longrightarrow R_3B$

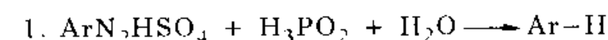

12. $R\,MgX + R'COOR'' \longrightarrow R-C(R')(R)-OH$

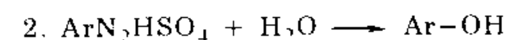

13. $R'MgX + RCONR_2 \longrightarrow RCOR'$

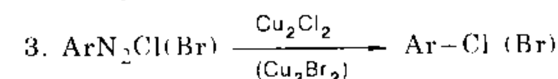

14. $ArMgX + CH_2=C=O \longrightarrow ArCOCH_3$


15. $R'MgX + Ar\text{-}CH=CHCOR \longrightarrow ArCH(R')CH_2COR$

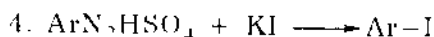
V. CÁC PHẢN ỨNG CỦA MUỐI ĐIAZONI

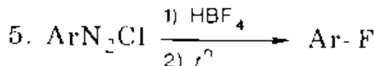

1. $ArN_2HSO_4 + H_3PO_2 + H_2O \longrightarrow Ar-H$

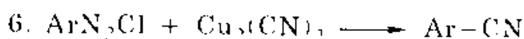

2. $ArN_2HSO_4 + H_2O \longrightarrow Ar-OH$

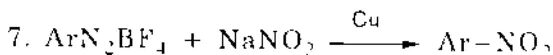

3. $ArN_2Cl(Br) \xrightarrow[(Cu_2Br_2)]{Cu_2Cl_2} Ar-Cl\ (Br)$

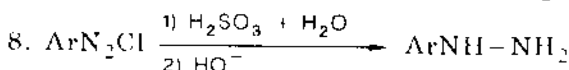
(a) H(R) có nghĩa là thay H bằng R.

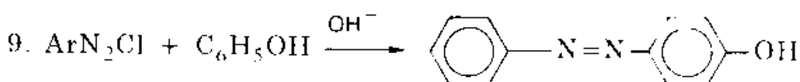










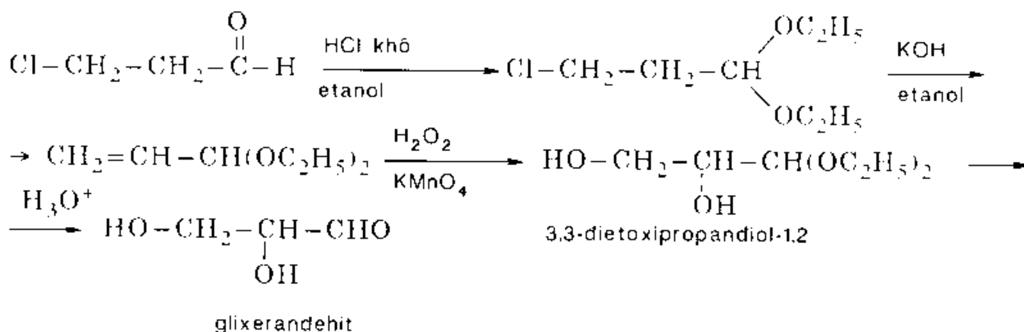


VI. PHƯƠNG PHÁP BẢO VỆ NHÓM CHỨC TRONG TỔNG HỢP HỮU CƠ

1. Nguyên tắc chung

Trong một số giai đoạn của tổng hợp hữu cơ, phân tử phản ứng thường "chịu tác động hóa học" một cách mạnh mẽ làm cho các nhóm chức cần được giữ lại bị phá hủy. Ví dụ từ $Cl-CH_2-CH_2-C(=O)-H$ điều chế $HO-CH_2-CH(OH)-C(=O)-H$.

Phản ứng tách HCl xảy ra dưới tác dụng của bazơ, nhưng trong điều kiện này có thể xảy ra ngưng tụ anđol. Để tránh quá trình không mong muốn này cần "bảo vệ" nhóm anđehit thường rất nhạy cảm với tác động của bazơ, bằng cách chuyển nó thành axetal. Nói một cách khác, có thể bảo vệ một nhóm chức nào đó nếu chuyển nó thành dẫn xuất bền trong môi trường phản ứng, rồi sau đó tái tạo bằng cách loại nhóm bảo vệ ra khỏi phân tử. Với cách làm như thế ta có thể thực hiện sự chuyển hóa nêu trên như sau:



2. Bảo vệ nhóm –OH

Các ancol béo và thơm dễ bị oxi hóa cũng như dễ tác dụng với các tác nhân khác như với hợp chất cơ magie, kim loại, axit, v.v... Để bảo vệ nhóm hiđroxi trong ancol người ta thường chuyển chúng thành:

◆ *Dẫn xuất axetal hoặc xetal*: Axetal và xetal bền với nhiều tác nhân, ví dụ dung dịch kiềm trong nước và khan nước, thuốc thử Grinha, các chất oxi hóa khử

khác nhau v.v... Tuy vậy, chúng rất nhạy với tác dụng của axit, và chính vì vậy người ta dùng nó để loại các nhóm bảo vệ.

◆ *Dẫn xuất ete*: Các ete bền với tác dụng của đa số các chất oxi hóa trong môi trường trung tính và kiềm, vì vậy người ta cũng chuyển nhóm hiđroxi thành ete. Các hợp chất thường dùng để tạo ete với ancol là tetrahiđropiran, trimetylsilyl clorua (trong piriđin), trityl (triphenyl metyl) clorua (trong piriđin). Các ete này dễ dàng chuyển lại thành ancol khi đun với dung dịch axit loãng.

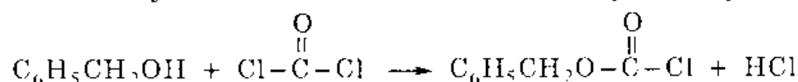
Với phenol người ta thường chuyển thành ete metylic khi phản ứng với diazometan hoặc đimetyl sunfat. Loại nhóm metyl bằng cách thủy phân axit.

◆ *Dẫn xuất este:* Các este khá bền trong môi trường axit nên cũng được dùng để bảo vệ nhóm $-OH$ khi nitro hóa, oxi hóa và tạo cloanhiđrit của axit cacboxylic

3. Bảo vệ nhóm $-NH_2$ và $-NHR$

Trong lĩnh vực tổng hợp peptit người ta thường dùng các chất sau đây để bảo vệ nhóm amino:

◆ Cacbobenzoxyl clorua (điều chế từ ancol benzylic với photgen):



$$C_6H_5CH_2OH + Cl-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \longrightarrow C_6H_5CH_2O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + HCl$$

Phản ứng axyl hóa tiến hành trong môi trường kiềm loãng.

◆ *tert*−butoxicacboxazit $(CH_3)_3C-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N_3$

Để hồi lại amin không thế, phải tiến hành phân hủy bằng hiđro clorua trong axit axetic.

◆ Trityl clorua $(C_6H_5)_3CCl$

Muốn phân hủy phải đun sôi với axit axetic khan.

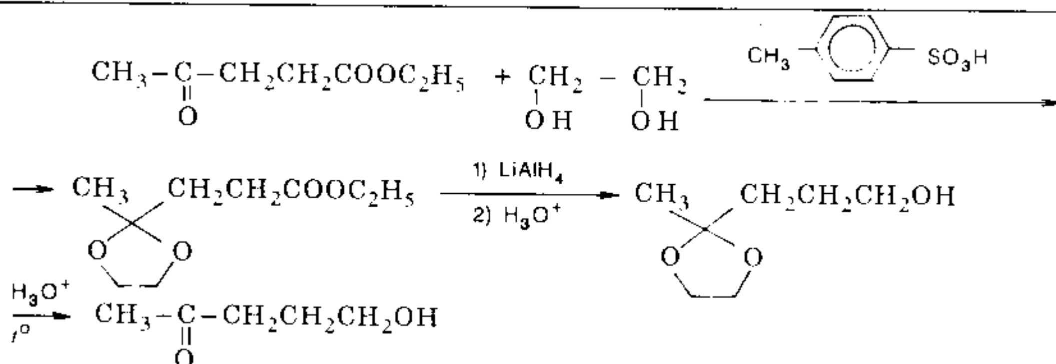
◆ Axyl, axetyl, amin rất nhạy với tác dụng của chất oxi hóa vì vậy khi xử lí với HNO_3 hoặc chất oxi hóa nào khác thì phải dùng nhóm axyl để bảo vệ.

◆ Với anilin khi tiến hành nitro hóa bằng HNO_3 thì phải khóa nhóm chức bằng cách chuyển thành axetanilit $C_6H_5NHCOCH_3$. Để hồi lại anilin phải tiến hành thủy phân axetanilit trong môi trường kiềm.

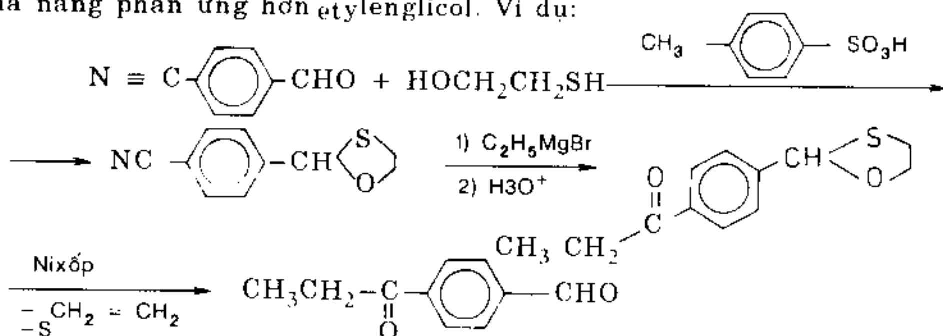
4. Bảo vệ nhóm $>C=O$

Nhóm cacbonyl rất nhạy với tác nhân nucleophin. Vì vậy trong hợp chất lưỡng chức chứa nhóm cacbonyl khi tác dụng với tác nhân nucleophin mà muốn giữ nguyên nhóm cacbonyl thì phải khóa nhóm chức lại. Thông thường người ta chuyển nhóm cacbonyl thành axetal và xetal bởi vì các dẫn xuất này bền trong môi trường trung tính, môi trường kiềm và trong thời gian ngắn có thể bền trong môi trường axit yếu (xem ví dụ ở phần nguyên tắc chung).

Các axetal và xetal vòng bền hơn axetal và xetal không vòng vì vậy người ta thường dùng hơn. Ví dụ:



Người ta còn dùng rộng rãi monothioaxetal và xetal vòng vì các hợp chất này bị tách loại trong điều kiện êm dịu hơn. Cụ thể thường dùng β−mecaptoetanol có khả năng phản ứng hơn etylenglicol. Ví dụ:



Cần nhấn mạnh rằng thioaxetal vòng rất bền với tác dụng của hợp chất cơ magie.

5. Bảo vệ nhóm −COOH

Thông thường người ta chuyển nhóm −COOH thành este metylic hay etylic. Tuy vậy, trong môi trường axit mạnh hoặc kiềm người ta hay sử dụng *tert*−butyl este, benzyl este hoặc tricloetyl este.

Phần hai

BÀI TẬP

1. ĐẠI CƯƠNG

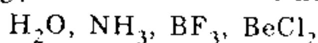
1.1. Hãy vẽ công thức cấu trúc Liuyt của:

a) hiđroxylamin NH_2OH; d) HOCN

b) metanol; e) metylamin CH_3NH_2.

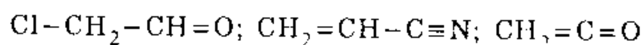
c) nitrozyl clorua NOCl;

1.2. Nguyên tố gạch dưới nào có lai hóa *sp* ?



$H_2\underline{O}$, $\underline{N}H_3$, $\underline{B}F_3$, $\underline{Be}Cl_2$

1.3. Hãy cho biết kiểu lai hóa của các nguyên tử và loại liên kết (σ hoặc π) trong các hợp chất sau:



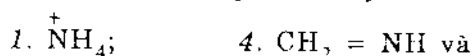
$Cl-CH_2-CH=O$; $CH_2=CH-C\equiv N$; $CH_2=C=O$

1.4. Hãy cho biết ở các phân tử sau các obitan nguyên tử nào đã xen phủ với nhau để tạo thành liên kết. Mô tả và gọi tên các obitan phân tử ấy:

a) Cl_2 b) CO_2 c) CH_4 d) CCl_4 e) HCN

f) H_2CO_3 g) CH_3MgI h) N_2O_4.

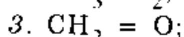
1.5. Đối với mỗi trường hợp dưới đây:



1. $\overset{+}{N}H_4$; *4*. $CH_2 = NH$ và



2. CH_3NH_2; *5*. $H-C \equiv N$:



3. $CH_2 = O$;

a) Hãy cho biết C và N đã dùng các obitan lai hóa nào ?

b) Hãy đoán biết hình dạng obitan của chúng.

1.6. Hãy cho biết kiểu obitan lai hóa của các nguyên tử C, N, S, B trong các hợp chất sau:

a) CH_3-CH_3; f) NH_2OH;

b) $CH_2 = CH_2$; g) H_2S ;

c) $CH \equiv CH$; h) BF_4^- ;

d) C_6H_6 ; i) $HO-C \equiv N$.

e) $CH_2 = C = CH_2$;

1.7. Hãy giải thích tại sao:

a) Các nhóm $-CH_3$ trong etan lại có thể quay tự do được

b) Độ dài liên kết C–H trong etan > etilen > axetilen.
(1,102) (1,079) (1,057)

c) Độ dài liên kết C–C trong etan > etilen > axetilen.

1.8. Dựa vào các dữ kiện phân tích dưới đây và dựa vào sự xác định phân tử khối của hai hợp chất chỉ chứa C, H, O, hãy tìm công thức thực nghiệm của chúng:

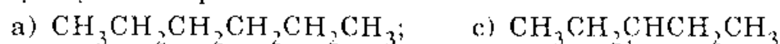
a) %C = 65,55; 65,25.
%H = 5,65; 5,35.
M = 111; 115.

b) %C = 70,31; 69,95.
%H = 4,08; 4,18.
M = 185; 187.

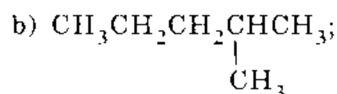
1.9. Khi đốt cháy 10,02 mg hợp chất chứa oxi sẽ tạo thành 26,46 mg CO_2 và 10,82 mg H_2O. Hãy xác định công thức nguyên của hợp chất ấy.

1.10. Như chúng ta đã biết, giữa các phân tử thường tồn tại các loại lực: liên kết hiđro, Van de Van, đipol–đipol và ion–đipol. Hãy cho biết các phân tử CH_3OH, $CH_3CH_2CH_2CH_3$ có loại lực nào mạnh nhất ?

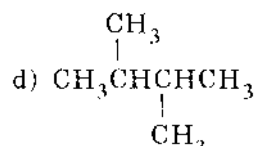
1.11. Các hợp chất sau đây, chất nào có nhiệt độ sôi cao nhất và chất nào có nhiệt độ sôi thấp nhất:



a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$; c) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$



b) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$;



d) $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$

1.12. Hãy giải thích tại sao axit cloaxetic và axit nitroaxetic có tính axit mạnh hơn axit axetic.

1.13. Hãy sắp xếp các hợp chất sau theo thứ tự tăng pK_a (giảm độ axit): phenol, axit axetic, $CH_3SO_2CH_2COOH$, etanol, $p-CH_3C_6H_4OH$, $(CH_3)_3CCOOH$, $(C_6H_5)_3CH$.

1.14. Ba axit xianaxetic (I), β–xianpropionic (II) và α–xianpropionic (III) có các hằng số phân li sau:

	$K_a(25^oC)$
(I) $NC-CH_2COOH$	$3{,}4.10^{-3}$
(II) $NC-CH_2CH_2COOH$	$3{,}66.10^{-5}$
(III) $CH_3-CH(CN)-COOH$	$1{,}02.10^{-4}$

Hãy giải thích tại sao:

a) Cả ba axit này đều mạnh hơn axit axetic ($1{,}34.10^{-5}$).

b) Axit (II) yếu hơn axit (I).

c) Axit (III) mạnh hơn (II) nhưng yếu hơn (I).

1.15. Giải thích tại sao p–nitroanilin có tính bazơ yếu hơn anilin (pK_a là 1,02 và 4,58 tương ứng).

1.16. Tại sao N, N–đimetylanilin lại có lực bazơ nhỏ hơn lực bazơ của 2,4,6–trinitro–N,N–đimetylanilin (pK_a = 5,06 và 9,3 tương ứng) mặc dù amin sau lại chứa các nhóm hút electron mạnh ở trong nhân.

1.17. a) Chứng minh $\sigma_{p-NO_2} > 0$; $\sigma_{p-CH_3} < 0$.

b) Giải thích ρ của sự phân li các phenol lớn hơn của các axit thơm.

1.18. So sánh ρ của sự phân li các axit sau:



$R-C_6H_4-(CH_2)_nCOOH$ (n = 0; 1; 2).

1.19. Cho dãy nhóm thế X: Cl, OCH_3, O^-, NO_2, $N(CH_3)_2$, CH_3 và các giá trị σ_p:

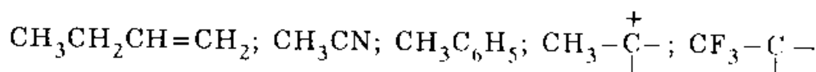
−0,17; −0,27; −0,7; 0,23; 0,78; 0,82. Hãy sắp xếp các giá trị σ_p ứng với từng nhóm thế. Giải thích.

1.20. Giải thích ý nghĩa của các hệ số và các thành phần trong các phương trình tương quan sau:

a) $\lg k = -1{,}23 + 2{,}3\,\sigma^* - 6{,}2E^s$

b) $\lg k = 6{,}3 + 0{,}1\,\sigma^* - 8{,}5E^s$

1.21. Hiệu ứng siêu liên hợp thể hiện như thế nào trong các phân tử và ion sau đây:



$CH_3CH_2CH{=}CH_2$; CH_3CN; $CH_3C_6H_5$; $CH_3{-}\overset{+}{C}{-}$; $CF_3{-}C{-}$

1.22. Hãy giải thích vì sao:

a) CO_2 không có momen lưỡng cực mà SO_2 lại có (μ = 1,60D)

b) Momen lưỡng cực của NH_3 lớn hơn NF_3 (1,46D và 0,24D).

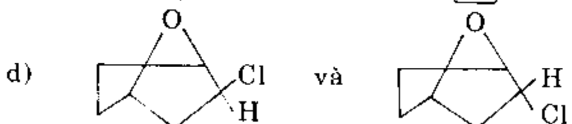
1.23. Hãy cho biết những chất nào trong từng đôi một dưới đây có momen lưỡng cực hơn hơn:

a) *m*− và *p*−clonitrobenzen;

b) 3,5− và 3,6−đimetylnitrobenzen;

c) NC–C_6H_4–CN và CH_3CO–C_6H_4–$COCH_3$;

d)

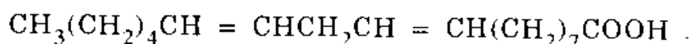


1.24. Trong các cặp chất sau đây, chất nào có nhiệt hiđro hóa lớn hơn:

a) pentađien−1,4 và pentađien−1,3;

b) *cis*− và *trans*−4,4−đimetylpenten−2.

1.25. Axit linoleic có công thức cấu tạo sau:



$$CH_3(CH_2)_4CH = CHCH_2CH = CH(CH_2)_7COOH$$

Hãy cho biết với cấu tạo trên có thể tồn tại mấy đồng phân hình học. Viết công thức của tất cả các đồng phân đó.

1.26. Hãy phân biệt các khái niệm "cấu tạo", "cấu hình" và cho biết những hợp chất dẫn ra dưới đây, trường hợp nào chỉ "cấu tạo", trường hợp nào chỉ "cấu hình".

a) Axit lactic $CH_3CHOHCOOH$ và axit β−hiđroxipropionic;

b) Axit (+)−lactic và axit (−)−lactic;

c) 3−metylxiclohexanol và 4−metylxiclohexanol;

d) *cis*−3−metylxiclohexanol và *trans*−3−metylxiclohexanol;

e) (+)−*cis*−3−metylxiclohexanol và (−)−*cis*−3−metylxiclohexanol;

g) 1−clopropen, 2−clopropen và 3−clopropen;

h) *cis*−1−clopropen và *trans*−1−clopropen.

1.27. Có bao nhiêu đồng phân chứa không ít hơn ba nhóm metyl trong hiđrocacbon C_7H_{16}.

1.28. Trong các chất sau đây, ở chất nào có xuất hiện đồng phân hình học. Viết công thức của các đồng phân ấy:

a) 2–metylbuten–2; e) buten–2;
b) hexen–3; f) penten–2;
c) 1,3–đimetylxiclobutan; g) 2,5–đimetylhexen–3;
d) hexađien–2,4; h) 3–metylpenten–2.

1.29. Điclobutan có bao nhiêu đồng phân, trong đó có bao nhiêu đồng phân quang học. Gọi tên theo *R*, *S* các đồng phân ấy.

1.30. *1*. Hãy viết công thức cấu trúc của các hợp chất chứa 3 nguyên tử cacbon có các nhóm chức sau:

a) $>C=C<$; e) $-O-$;
b) $-Cl$; f) $\begin{array}{c}-C=O;\\ | \\ H\end{array}$
c) $-C\equiv C-$; g) $-\underset{|}{C}=O$
d) $-OH$ h) $-C\equiv N$

2. Gọi tên các nhóm chức.

1.31. Hãy viết công thức của các hợp chất sau với số nguyên tử cacbon ít nhất: a) ancol vòng, b) amit, c) ete vòng; d) axit ankenylcacboxylic.

1.32. Viết các đôi đối quang của ancol amylic.

1.33. Viết công thức chiếu của tất cả các dạng đồng phân lập thể của axit 2–brom–3–metyl sucxinic và chỉ ra đâu là những đối quang và đâu là đồng phân không đối quang.

1.34. Hãy cho biết các hợp chất sau đây có cấu hình *R* hay *S*:

a) $\begin{array}{ccc} & CH_2OH & \\ H & + & OH \\ & CH_3 & \end{array}$ b) $\begin{array}{ccc} & CHO & \\ HO & + & CH_3 \\ & CH_2OH & \end{array}$ c) $\begin{array}{ccc} & COOH & \\ NH_2 & + & H \\ & CH_3 & \end{array}$

d) $\begin{array}{ccc} & COOH & \\ NH_2 & + & H \\ & CH_2OH & \end{array}$ e) $\begin{array}{ccc} & C(CH_3)_3 & \\ H & + & Br \\ & C_6H_5 & \end{array}$ f) $\begin{array}{ccc} & COOH & \\ H & + & CH_3 \\ & C_6H_5 & \end{array}$

g) $\begin{array}{ccc} & CH_2OH & \\ H & + & OH \\ HO & + & H \\ & CH_2OH & \end{array}$ h) $\begin{array}{ccc} & CH_2OH & \\ H & + & OH \\ H & + & OH \\ & CH_2OH & \end{array}$

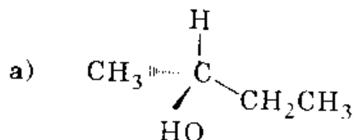
1.35. Hãy biểu diễn các hợp chất sau bằng công thức chiếu Fisơ:

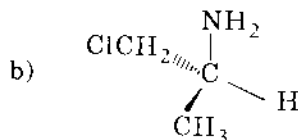
a) Axit *R*–lactic;
b) *S*–alanin;
c) *S*–etanol–1–D.

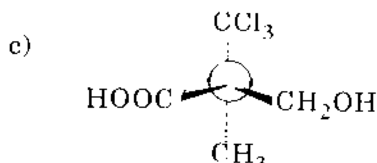
1.36. Hãy viết các công thức cấu trúc của các hợp chất không trùng vật–ảnh đơn giản nhất

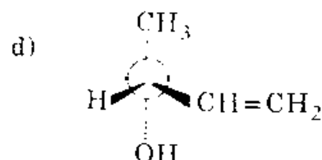
a) ankan; e) anđehit ;
b) anken; f) xeton ;
c) ankin; g) axit cacboxylic ;
d) ancol; h) amin .

1.37. Gọi tên theo *R* và *S* các hợp chất sau:

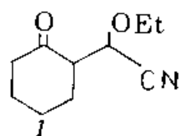
a) 

b) 

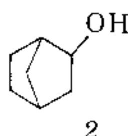
c) 

d) 

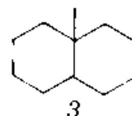
1.38. Hãy cho biết mỗi cấu trúc dẫn ra dưới đây có bao nhiêu đồng phân hình học:

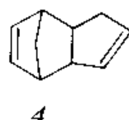


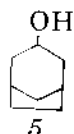
1



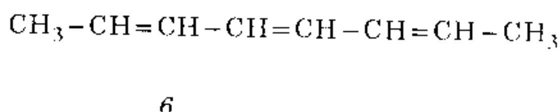
2


3


4



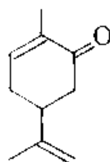
5



6

1.39. Tính giá trị ΔG^0 của phản ứng clo hóa metan.

1.40. Dưới đây dẫn ra cấu trúc của một trong những đối quang của cacvon. Hãy chỉ ra nguyên tử C bất đối và xác định cấu hình của nó.



1.41. Khi đưa một trong hai đối quang của butanol–2 lên phân cực kế, người ta quan sát thấy góc quay 4,05° ngược chiều kim đồng hồ. Dung dịch chất đối quang được chuẩn bị bằng cách pha loãng 6g (–)–butanol–2 đến 40 ml, chiều dài của ống đo trên phân cực kế là 200 mm. Hãy xác định độ quay cực riêng của đối quang này.

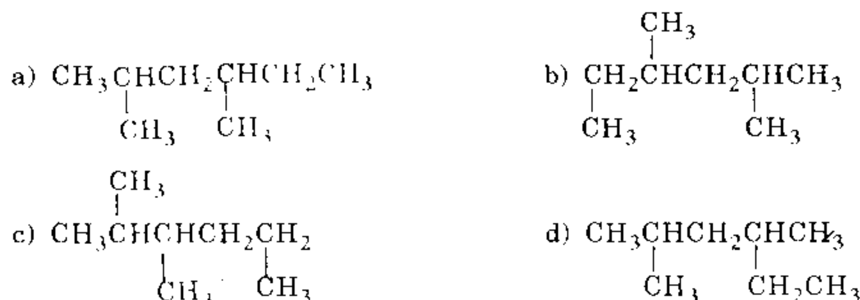
2. ANKAN

2.1. Viết công thức cấu tạo của $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2$; cho biết bậc của C, bậc của H, số H liên kết với C bậc 1,2,3,4.

2.2. Viết công thức của các nhóm và các chất sau đây:

a) isobutyl;
b) *sec*–butyl;
c) *tert*–butyl;
d) isopentyl(isoamyl);
e) *tert*–pentyl;
f) 3–clo–2–metylhexan;
g) 2,3,4–trimetylpentan
h) 1,4–đibrom–2–metylbutan;
i) 2,2–đimetylpentan
k) 4–isopropylheptan.

2.3. Trong bốn công thức sau, công thức nào là đồng phân của chất a, công thức nào là chính chất a:



2.4. a) Điều kiện cần thiết để một hợp chất biểu diễn được đồng phân cấu dạng?

b) Hãy xác định xem những hợp chất nào dưới đây có cấu dạng:

1. CH_3Cl;
2. H_2O_2;
3. NH_2OH;
4. $CH_2=CH_2$.

c) Vẽ ba cấu dạng của mỗi một hợp chất ấy.

2.5. Dựa vào năng lượng liên kết trung bình sau đây (kcal/mol) ở 25°C, hãy tính ΔH_C^{o} (entanpi đốt cháy) của propan: O=O,119; C–C, 83; C–H, 99; O–H, 111; C=O từ CO_2=192.

2.6. a) Hãy tính ΔH của phản ứng $CH_2=CH_2+H_2 \rightarrow CH_3-CH_3$. Năng lượng liên kết trung bình của C–C, C=C, C–H và H–H tương ứng là: 83; 146; 99 và 104 kcal/mol.

b) ΔS là dương, âm hoặc bằng không?

2.7. Hãy cho biết phương pháp điều chế propan từ:

a) anken;

b) ankyl clorua.

2.8. Viết công thức cấu trúc của tất cả các anken có thể bị hiđro hóa thành 2–metylpentan.

2.9. Khả năng phản ứng tương đối của các hiđro bậc 1, 2, 3 đối với phản ứng clo hóa là 1 : 3, 8 : 5 tương ứng.

a) Tính lượng tương đối của monoclobutan nhận được khi clo hóa *n*−butan.

b) Tính phần trăm của các sản phẩm khác nhau.

c) Tính phần trăm các sản phẩm monoclo hóa nhận được khi clo hóa 2−metylbutan.

2.10. Từ các chất vô cơ hãy điều chế :

a) Metan.

b) Isobutan.

c) Xiclopropan.

2.11. Hãy gọi tên các hợp chất sau theo IUPAC và theo dẫn xuất của metan :

a) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2-CH(CH_3)_2$

b) $(CH_3)_3C-CH_2-CH(CH_3)_2$

c) $(C_2H_5)(CH_3)CH-CH_2-CH(CH_3)_2$

d) $(C_3H_7)_4C$

e) $(C_2H_5)_2CHCH_3$

f) $CH_3(CH_2)_3-CH(CH_2)_2-CH(CH_3)_2$ (nhánh tại CH: $|$ $CH_2-CH(CH_3)_2$)

2.12. Viết công thức khai triển của các hợp chất sau :

a) 4−(1,1−đimetyletyl)−heptan.

b) 6−brom−5−clo−4−isopropyl−4−metyloctan.

c) 1,7−điclo−4−(2−cloetyl)−heptan.

2.13. Hoàn chỉnh và cân bằng các phương trình phản ứng sau :

a) Hexan + oxi $\xrightarrow{t^0}$

b) 2−brompropan + 2Na

c) Metan + axit nitric $\xrightarrow{500\,^oC}$

d) Etyl magie iođua + nước

e) Neopentyl clorua + hiđro $\xrightarrow{Pt}$

2.14. Điều chế cacbon tetraclorua bằng cách cho 10 *l* khí CH_4 (đktc) tác dụng với một lượng dư clo. Ta sẽ thu được bao nhiêu gam CCl_4 nếu hiệu suất của phản ứng là 90%.

2.15. Người ta chuyển hóa 100 g CH_4 thành CH_3Cl với hiệu suất 40%. Số metyl clorua này cho tác dụng với natri để thu etan (hiệu suất phản ứng 50%). Brom hóa etan thu được 60% brometan. Hỏi lượng brometan thu được là bao nhiêu?

2.16. Tìm ba phương pháp điều chế isopentan từ metylisopropylxeton.

2.17. Từ isoamyl clorua hãy viết sơ đồ điều chế 2,3,4,5–tetrametylhexan.

2.18. Từ propan hãy điều chế 2,3,4,5–tetrametylhexan.

2.19. Từ propilen hãy điều chế spiropentan

2.20. Từ axetilen và butađien–1,3 hãy điều chế xiclohexan.

2.21. Từ axit axetic hãy điều chế etan.

2.22. Từ xiclopropan hãy điều chế 2,3–đimetylbutan.

2.23. Viết công thức các hợp chất sau:

a) 2,6–đimetyl spiro [4,5] đecan;

b) 1,4–đimetyl spiro [2,2] pentan;

c) Spiro [4,4] nonan;

d) Spiro [3,4] octen–1;

e) Bixiclo [3,2,1] octan;

f) 2,3–đimetyl–9–isopropyl–bixiclo [5,3,0] đecan.

2.24. Từ hợp chất có 3 C viết phương trình phản ứng tổng hợp bixiclo[4,1,0]–heptan.

2.25. Hãy trình bày tối thiểu ba phương pháp điều chế *n*–butan trong phòng thí nghiệm.

2.26. Có bao nhiêu dẫn xuất thế một lần khi nitro hóa và clo hóa:

a) butan;

b) 2–metylbutan.

2.27. Viết phương trình phản ứng giữa đietylmagie với metanol dư.

2.28. Hãy giải thích vì sao tetranitrometan là một chất nổ còn nitrometan thì không phải.

2.29. Tổng hợp *n*–butylbenzen từ một trong ba hợp chất thơm: benzen, brombenzen, benzanđehit và một vài hợp chất mạch không vòng khác.

2.30. Từ phenylaxetanđehit, axit malonic và axit axetic hãy điều chế *cis*–decalin.

2.31. Hãy viết công thức cấu trúc và gọi tên theo IUPAC các đồng phân hình học của:

a) 2–clonocamphan (nobonan); b) 2–metyl–7–clonocamphan.

2.32. a) Hoàn chỉnh các phương trình phản ứng sau:

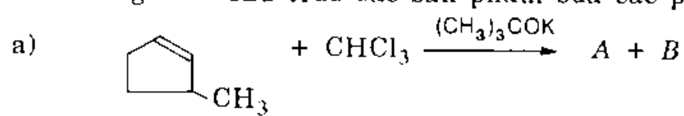
1. $CH_2{=}CH_2 + CH_2N_2 \longrightarrow$

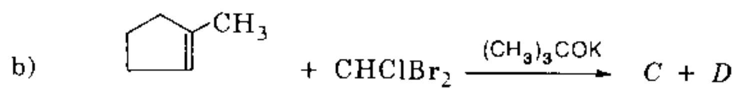
2. $CH_3CH{=}CH_2 + CH_2I_2 \xrightarrow{Cu-Zn}$

b) Trong mỗi phản ứng chất nào là chất trung gian hoạt động?

c) Gọi tên loại phản ứng.

2.33. Viết công thức cấu trúc các sản phẩm của các phản ứng sau:

a) 

b) 

3. ANKEN

3.1. Hãy viết công thức cấu trúc của các hợp chất sau:

a) 3–metylenxiclopenten;

b) Bixiclo [2,2,1] heptadien–2,5;

c) 2–etenylbixiclo [4,4,0] decatrien–1,5,8;

d) 1–metyl xiclohexen;

e) 3–*n*–propylpentadien–1,4;

f) 4,4,5–triclopenten–1.

3.2. a) Viết công thức của hiđrocacbon etilenic có số C ít nhất nhưng tồn tại đồng thời đồng phân hình học và đồng phân quang học.

b) Hãy biểu diễn bằng công thức Fisơ và gọi tên các đồng phân trên.

3.3. Viết công thức cấu trúc của:

a) (*E*)(*S*)–5 brom–2,7–đimetylnonen–4;

b) (*R*)–3–clobuten–1;

c) (*E*)(*S*)–6–flo–3,7–đimetylocten–3.

3.4. Viết công thức cấu trúc và gọi tên theo IUPAC các đồng phân của C_5H_{10}.

3.5. Hãy suy ra công thức của các sản phẩm hiđrobo hóa–brom hóa:

a) (*Z*)– và (*E*)–2,3–điđơteributen–2;

b) 1,2–điđơterixiclohexen.

3.6. Hoàn chỉnh và cân bằng các phương trình phản ứng sau:

a) Propen + HBr

b) Isoamilen + HBr

c) Buten–1 + HOCl

d) Etilen + H_2SO_4

e) Xiclobuten + ozon

f) Propen + HI + peoxit

g) 2–metyl–2–clopenten + dd CH_3ONa nóng

h) Xiclohexanol + Al_2O_3 ở 350°C

3.7. Cho biết phương pháp thích hợp để thực hiện các chuyển hóa sau:

a) Propen $\longrightarrow$ 2–iotpropan

b) Buten–2 $\longrightarrow$ CH_3COOK

c) Propen $\longrightarrow$ 1–brompropan

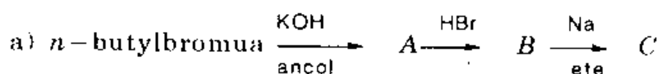
d) 2–clobutan $\longrightarrow$ 2,3–đihiđroxibutan

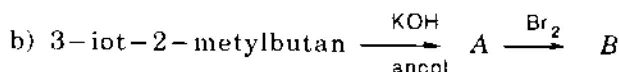
e) 1−brombutan ⟶ 2−brombutan

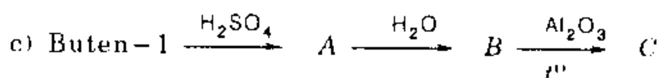
f) 2−hiđroxipropan ⟶ 2,3−đimetylbutan

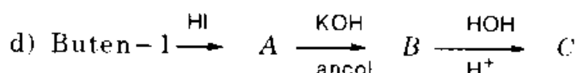
g) Bromxiclohexan ⟶ 1,2−đibromxiclohexan

3.8. Hoàn chỉnh các sơ đồ phản ứng sau:









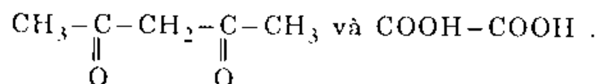
3.9. Cho biết sản phẩm cộng hợp chọn lọc một phân tử brom vào các hợp chất sau và giải thích sự cộng hợp chọn lọc đó:

a) $CH_3-CH=CH-CH_2-CH=CHBr$;

b) $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH=CH_2$;

c) $CH_2=CH-COO-CH=CH_2$.

3.10. Khi oxi hóa mạnh hiđrocacbon C_7H_{10}, người ta thu được các sản phẩm sau:

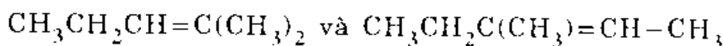


Hãy cho biết công thức cấu tạo của hiđrocacbon đó.

3.11. Hiđrocacbon C_6H_{12} làm mất màu dung dịch brom, tan trong H_2SO_4, khi hiđro hóa chuyển thành n−hexan, khi oxi hóa bằng $KMnO_4$ dư sẽ tạo thành hỗn hợp hai axit kiểu RCOOH. Cho biết công thức cấu tạo của hiđrocacbon ấy.

3.12. Hiđrocacbon $C_{11}H_{20}$ khi hiđro hóa xúc tác, hấp thụ 2 mol hiđro, khi oxi hóa cho các sản phẩm sau: CH_3-CH_2-COOH; $CH_3-CH_2-COCH_3$ và $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$. Hãy cho biết công thức cấu tạo của nó.

3.13. Bằng phương pháp nào có thể phân biệt hai đồng phân sau:



3.14. Bằng cách nào có thể tinh chế mỗi một hiđrocacbon sau:

a) n−hexan có lẫn hexen−3;

b) n−hexan có lẫn hexanol−1;

c) Hexen−3 có lẫn n−hexan.

3.15. Hãy phân biệt các đồng phân sau đây của C_5H_{10}: penten−2; 1,2−đimetylxiclopropan và xiclopentan.

3.16. Isobutilen ngưng tụ với etilen và hiđro clorua trong điều kiện phân cực

tạo thành 1–clo–3,3–dimetylbutan. Hãy đề nghị cơ chế của phản ứng này cho phù hợp với đặc tính của tác nhân, điều kiện phản ứng và sản phẩm tạo thành.

3.17. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất sau đây:

a) Triflocloetilen;

b) Đineopentyletilen không đối xứng;

c) Hexađien–1,4;

d) 1,1–đi–(1–xiclohexenyl)–eten;

e) Trivinylanlen;

f) 7–clobixiclo [2,2,1] heptađien–2,5.

3.18. Cho biết sản phẩm tách của các phản ứng sau:

a) 2–clo–3–metylbutan + $NaNH_2$

b) $(CH_3)_2$ CHCOCl + R_3N:

c) 1,2–đibromxiclohexan + Zn

d) $BrCH_2COBr$ + Mg

e) 1,4–đihiđroxibutan + BF_3 $\xrightarrow{t^o}$

f) 2–metyl–2–brompropan + CH_3COO^-

g) 3–brom–5–metylhexan + KOH

3.19. Cho biết sản phẩm của các phản ứng ozon phân sau đây:

a) Butađien–1,3

b) (xiclohexan)= CH_2

c) 1,2–đimetylxiclohexen

3.20. Cân bằng các phương trình phản ứng sau:

a) Etilen + $KMnO_4$ $\xrightarrow{t^o}$

b) 2,3,3–trimetylpentađien–1,4 + $KMnO_4$ $\xrightarrow{t^o}$

c) 1–metylxiclohexen–1 + $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4

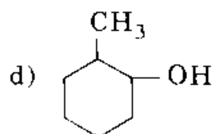
d) 3–anlylxiclohexen–1 + $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4

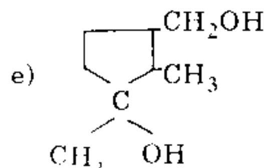
3.21. Cho biết những sản phẩm nào sẽ được tạo thành khi dehiđrat hóa xúc tác (bằng axit) những ancol sau đây:

a) $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH(OH)\ CH(CH_3)_2$

b) $CH_3CH_2CH(OH)CH = CH-CH_3$

c) $(CH_3)_2CH-CH(OH)-CH(CH_3)C_6H_5$

d) 

e) 

3.22. Hãy xác định công thức cấu trúc của hiđrocacbon $C_{10}H_{16}$, biết rằng nó

không chứa một nhóm ankyl nào, có khả năng hấp thụ 1 mol hiđro, còn khi ozon phân nó chuyển thành đixeton đối xứng có thành phần $C_{10}H_{16}O_2$.

3.23. Hãy cho biết công thức cấu tạo của hợp chất $C_7H_{14}Br_2$ biết rằng nó được chuyển thành C_7H_{14} khi cho tác dụng với Zn và tiến hành ozon hóa C_7H_{14} rồi thủy phân thì nhận được propanal và isobutanal.

3.24. Từ các hợp chất hữu cơ có số cacbon ≤ 5 và các hợp chất vô cơ cần thiết khác hãy tổng hợp 5–butylnonen–4.

3.25. Từ các hợp chất hữu cơ có số C ≤ 2 và các chất vô cơ cần thiết khác hãy tổng hợp:

a) 2–metylbuten–2;

b) 4–clo–4–metylpenten–2.

3.26. Từ canxi cacbua hãy điều chế butadien–1,3.

3.27. Từ axit xiclopropan cacboxylic hãy điều chế xiclopropen.

3.28. Sản phẩm nào được tạo thành khi cộng hợp HCl vào $CH_2 = CHNO_2$ hoặc $CH_2 = CHBr$.

3.29. Viết phương trình phản ứng chuyển hóa butanol–1 thành 3–brombutanol–2.

3.30. Từ propen hãy điều chế:

a) 2–clopropan;

b) 1–clopropan;

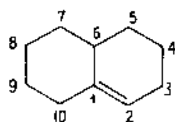
c) 1,2,3–triclopropan;

d) 1,3–đibrom–2–clopropan;

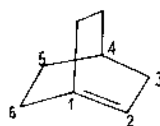
e) 1–brom–3–clopropanol–2

3.31. Các anken nào là bền vững trong các hợp chất dưới đây:

a)



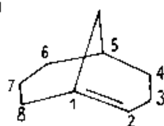
b)



c)



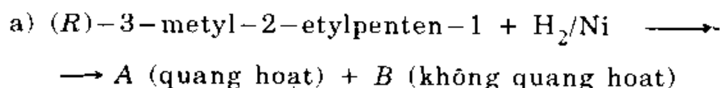
d)



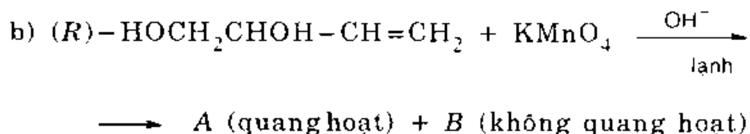
3.32. Dùng công thức Fisơ và công thức Niumen viết sơ đồ phản ứng và biểu diễn cấu trúc của sản phẩm, khi cho *trans*–stinben tác dụng với DCl.

3.33. Hãy cho biết cấu hình các sản phẩm của các phản ứng sau:

a) (*R*)–3–metyl–2–etylpenten–1 + H_2/Ni ⟶



⟶ *A* (quang hoạt) + *B* (không quang hoạt)



b) $(R)-HOCH_2CHOH-CH=CH_2 + KMnO_4 \xrightarrow[\text{lạnh}]{OH^-}$

$\longrightarrow$ *A* (quang hoạt) + *B* (không quang hoạt)

3.34. Một anken sau khi ozon phân sinh ra sản phẩm hữu cơ duy nhất là anđehit axetic, khi cộng brom trong bình làm bằng vật liệu phân cực chỉ tạo ra sản phẩm là một đồng phân không quang hoạt. Hãy cho biết cấu trúc phân tử của anken đó và viết công thức của sản phẩm theo Fisơ, Niumen và gọi tên sản phẩm.

3.35. Anken *A* C_6H_{12} có đồng phân hình học, tác dụng với Br_2 cho hợp chất đibrom *B*. *B* tác dụng với KOH trong ancol đun nóng cho đien *C* và một ankin *C'*. *C* bị oxi hóa bởi $KMnO_4$ đậm đặc và nóng cho axit axetic *D* và CO_2 *E*. Hãy cho biết cấu tạo của *A*.

4. ANKIN

4.1. Hãy viết công thức cấu tạo và gọi tên hidrocacbon có số C ít nhất (trừ axetilen) thỏa mãn điều kiện sau:

a) Ankin không trùng vật ảnh (quang hoạt);

b) Ankin khi phản ứng với B_2H_6 trong H_2O_2/OH^- hoặc $H_2O/Hg^{++}/H^+$ chỉ cho một sản phẩm duy nhất;

c) Ankin cho cùng một sản phẩm khi phản ứng với Na/etanol hoặc H_2/Ni–B;

d) Ankin có các đồng phân lập thể không đối quang.

4.2. Từ metan và các hóa chất vô cơ cần thiết khác, viết sơ đồ phản ứng điều chế:

a) Axetilen;

b) Axetandehit;

c) Butan;

d) $CH_3CHOHCH_2OH$;

e) Đecan.

4.3. Từ axetilen, metyl iodua và các hóa chất vô cơ cần thiết khác, viết sơ đồ phản ứng điều chế:

a) Propin;

b) Butin–2;

c) *Cis*–buten–2;

d) $CH_3CH_2CBr_2CHBr_2$;

e) Propanal;

f) $CH_2=CH-COOH$;

g) $CH_3-CBr_2-CH_3$.

4.4. Từ axetilen hãy điều chế 2–brombutan.

4.5. Viết các phương trình phản ứng sau:

a) Natri axetilua được điều chế từ lượng axetilen vừa đủ; cho dòng khí axetilen vào NH_3 lỏng và thêm từng mẩu nhỏ natri với tốc độ như thế nào đó để cho màu xanh da trời chỉ xuất hiện rất nhanh.

b) Thêm một đương lượng *n*–propyl iodua, rồi 1 đương lượng natri amidua và tiếp theo là một đương lượng 1–clo–3–brompropan.

4.6. Từ canxi cacbua hãy điều chế butin–1.

4.7. Từ *n*–butyl bromua hãy tổng hợp butin–2.

4.8. Từ axeton, metyl iodua và canxi cacbua hãy tổng hợp 3–metylbutin–1–ol–3.

5. AREN

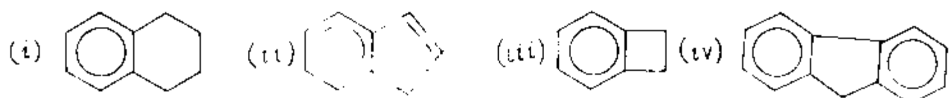
5.1. Hãy viết các công thức cấu tạo của tất cả các đồng phân của hidrocacbon thơm có công thức phân tử là C_9H_{12} và gọi tên chúng theo danh pháp thông thường và theo IUPAC.

5.2. Viết công thức cấu tạo và gọi tên các hợp chất sau:

a) TNT; c) DES (dietylstinbestrol);

b) DDT ; d) PABA

5.3. a) Hãy gọi tên các hợp chất sau:



b) Trong các tên gọi này tại sao không có từ *ortho* đứng trước benzo ?

5.4. Những hidrocacbon thơm nào có thể tạo thành khi dehidro hóa đóng vòng các hợp chất sau:

a) *n*−octan;

b) 2,5−dimetylhexan;

c) 3−metylheptan.

5.5. Viết sơ đồ phản ứng điều chế các hợp chất sau:

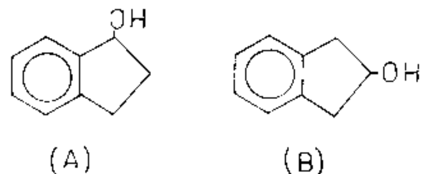
a) 1−metyl−2−sunfo−4−clobenzen từ benzen;

b) 2,6−dinitro−1−metyl−3−metoxi−4−*tert*- butylbenzen (xạ hương nhân tạo) từ ete metylic của *m*−crezol (*m*−metoxitoluen).

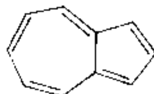
5.6. Inden C_9H_8 được tách ra từ nhựa than đá, có phản ứng với $KMnO_4$ và làm mất màu Br_2 trong CCl_4. Tiến hành hidro hóa xúc tác trong điều kiện êm dịu sẽ nhận được indan C_9H_{10} và trong điều kiện mạnh hơn thì được C_9H_{16}. Khi oxi hóa inden sẽ thu được axit phtalic. Viết công thức cấu trúc của inden, indan và C_9H_{16}.

5.7. Từ inden hãy điều chế:

a) hai ancol đồng phân *A* và *B*:

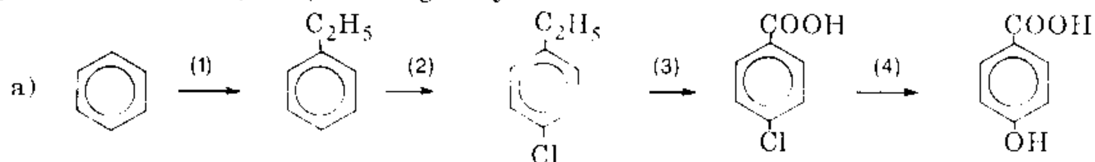


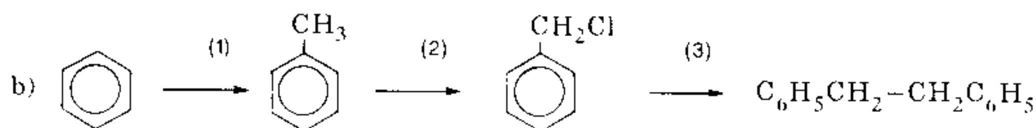
b) azulen:



5.8. Hãy cho biết phải dùng những hóa chất nào và trong những điều kiện nào người ta có thể thực hiện những chuyển hóa sau:

a)





5.9. Cho biết các sản phẩm chính của các phản ứng sau:

a) Clo hóa benzoclorua ($C_6H_5-CCl_3$) khi có mặt $FeCl_3$;

b) Nitro hóa axit *p*–phenolsunfonic;

c) Nitro hóa *m*–điclobenzen;

d) Metyl hóa *p*–điclođiphenylmetan theo Friđen–Crap;

e) Sunfo hóa *p*–ximen.

5.10. Từ benzen và các hóa chất cần thiết khác, hãy tổng hợp:

a) *n*–butylbenzen;

b) *m*–điclobenzen;

c) *o*–nitroanilin;

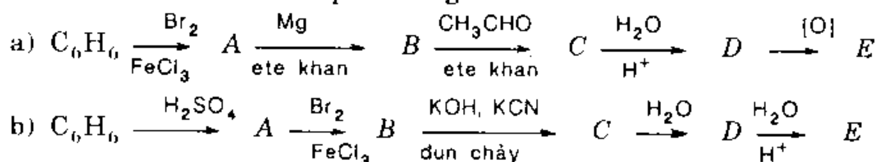
d) *o*–clonitrobenzen.

5.11. Từ toluen hãy điều chế:

a) *m*–bromtoluen;

b) $p-(CH_3)_3CC_6H_4-COOH$.

5.12. Hoàn chỉnh các sơ đồ phản ứng sau:



5.13. a) Hiđrocacbon thơm C_9H_8 làm mất màu nước Br_2, cộng hợp hai mol Br_2 và khi oxi hóa tạo thành axit benzoic; với dung dịch amoniac của bạc nitrat cho kết tủa đặc trưng. Hãy viết công thức và gọi tên hiđrocacbon ấy và các sản phẩm tạo thành và các sơ đồ phản ứng.

b) Một đồng phân của $C_{10}H_{10}$ cũng có phản ứng như mục *a*; viết công thức khai triển của đồng phân ấy ứng với điều kiện trên và sơ đồ phản ứng tương ứng.

c) Hai hiđrocacbon thơm có công thức phân tử $C_{10}H_{10}$ dễ dàng làm mất màu nước brom, và mỗi đồng phân đều cộng hợp 2 mol Br_2. Khi cộng hợp 2 mol H_2 cả hai đều chuyển thành *p*–đietylbenzen. Một trong chúng tạo kết tủa với đồng (I) clorua trong amoniac. Hãy viết sơ đồ các phản ứng nói trên xác nhận cấu tạo của hiđrocacbon.

5.14. Hãy cho biết các sản phẩm được hình thành khi *m*–crezol (*m*–metylphenol) phản ứng với :

a) NaOH và sau đó với etyl bromua;

b) axetyl clorua;

c) Br_2 trong CCl_4 trong tối;

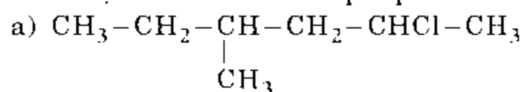
d) Br_2 dư trong CCl_4 ngoài ánh sáng;

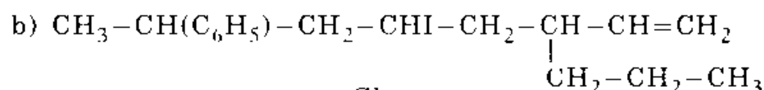
e) $Na_2Cr_2O_7$ trong H_2SO_4;

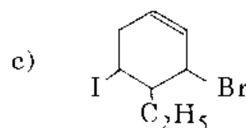
f) 2 đương lượng của *tert*–butylclorua và $AlCl_3$.

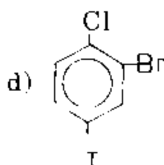
6. DẪN XUẤT HALOGEN

6.1. Gọi tên theo danh pháp IUPAC các hợp chất sau:

a) 

b) 

c) 

d) 

6.2. Viết công thức cấu trúc của các hợp chất sau:

a) 2,3–đibrom–3–etylheptan;

b) *cis*–2–bromclometylxiclohexan;

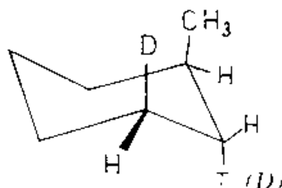
c) 1–brom–2–iotxiclobuten;

d) *trans*–9–clođecalin;

e) 2–*exo*–3–*endo*–điclobixiclo [2,2,2] octan.

6.3. a) Viết các đồng phân lập thể không đối quang (đồng phân *di–a*) của 2–clo–1,3–đimetylxiclohexan và cho biết đồng phân nào không thực hiện được phản ứng tách E_2, và các sản phẩm của phản ứng tách.

b) Hãy cho biết sản phẩm tách E_2 của hợp chất (*D*)



6.4. Từ các anken thích hợp hãy điều chế:

a) 2–iot–2–metylpentan (*A*);

b) 1–brom–3–metylbutan (*B*);

c) 1–clo–1–metylxiclohexan (*C*).

6.5. Viết các phương trình phản ứng của isobutyl clorua với:

a) Bạc hiđroxit;

b) Nước (khi đun sôi);

c) Kali hiđroxit trong etanol;

d) Kali xianua rồi thủy phân;

e) Amoniac (đun trong ống hàn kín);

f) Natri kim loại (trong hexan);

g) Magie (trong ete khan);

h) Natri axetat;

i) Kali hiđrosunfua.

6.6. Hãy thực hiện các chuyển hóa sau:

a) Từ butyl iođua thành butan, butanol−1, buten−1.

b) Từ 1,1−đibrompropan thành 2,2−đibrompropan.

c) Từ 1,3−điclopropan thành 2,2−điclopropan.

6.7. Hoàn chỉnh các phương trình phản ứng và phân loại các phản ứng; Giải thích.

a) Etyl iođua	+ CH_3OK	dm CH_3OH
b) *tert*−butyl iođua	+ NaOH	dm H_2O
c) Anlyl bromua	+ CH_3COONa	dm H_2O
d) 1,2−đibrometan	+ Mg	
e) Metyl iođua	+ KSCN	dm C_2H_5OH
f) *tert*−amyl iođua	+ Ag_2O	dm H_2O, t^o

g) Cl−C_6H_4−CH_2Cl + H_2O sôi

6.8. Hãy sắp xếp các hợp chất sau đây theo thứ tự giảm khả năng phản ứng thế S_N2:

a) $CH_3-CHBr-CH_2-CH_2-CH_3$

b) $(CH_3)_2CHCH_2-CH_2Br$

c) $(CH_3)_2C=CBr-CH_2-CH_3$

d) $(CH_3)_2C=CH-CH_2Br$

6.9. Từ anlyl bromua và các chất cần thiết khác viết sơ đồ phản ứng điều chế những hợp chất sau:

a) 4−metylpenten−1;

b) 1,2,3−tribrompropan;

c) 1,3−đibrompropan;

d) 2,3−đibrompropen−1.

6.10. Viết tất cả các giai đoạn cần thiết để điều chế *p*−bromiotbenzen từ anilin.

6.11. Cho ba sản phẩm khác nhau của phản ứng clo hóa mạch nhánh của toluen tác dụng với kiềm, ta sẽ thu được những hợp chất nào?

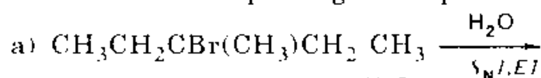
6.12. Bằng phương pháp nào có thể chuyển anizol thành 2−amino−4−bromanizol.

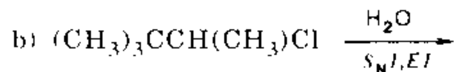
6.13. Hoàn chỉnh các sơ đồ phản ứng sau:

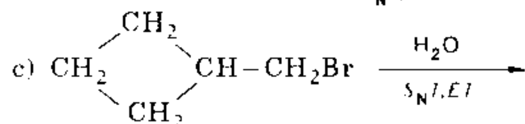
a) 3−metylbutanol−1 $\xrightarrow{P\ +\ 3I}$ X $\xrightarrow[\text{Etanol}]{KOH}$ Y $\xrightarrow{Cl_2}$ Z

b) Đimetylisobutylcacbinol $\xrightarrow{HI}$ X $\xrightarrow[\text{Etanol}]{KOH}$ Y $\xrightarrow{Br_2}$ Z

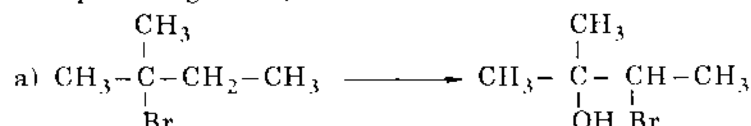
6.14. Hoàn chỉnh các phương trình phản ứng sau:

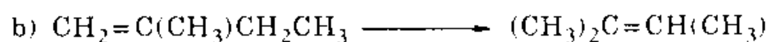


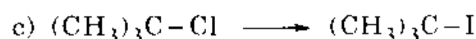


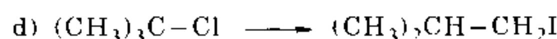


6.15. Cho biết các tác nhân, điều kiện phản ứng và cơ chế của các chuyển hóa sau (có thể qua vài giai đoạn):



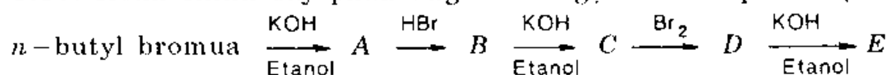




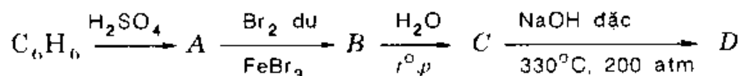


6.16. Hãy viết cơ chế, giải thích tác dụng xúc tác của ion iođua trong phản ứng tạo thành ancol *n*−butylic từ *n*−butyl clorua và NaOH.

6.17. Hoàn chỉnh dãy phản ứng sau và gọi tên sản phẩm tạo thành:



6.18. Hãy viết các công thức cấu tạo của những sản phẩm trung gian và cuối cùng trong sơ đồ phản ứng sau:



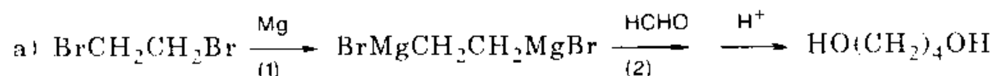
6.19. Hãy dùng *sec*−butyl bromua để minh họa cho các phản ứng sau đây:

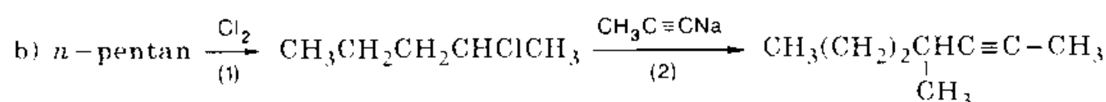
a) Thủy phân theo S_N1

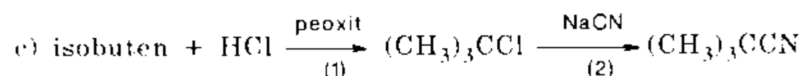
b) Tách *E1* với Ag^+

c) Phản ứng S_N2 với NaI

6.20. Hãy chỉ ra những chỗ sai trong các sơ đồ tổng hợp sau:







d) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[(1)]{HOBr} CH_3{-}\underset{\displaystyle Br}{CH}{-}CH_2OH \xrightarrow[(2)]{Mg} \xrightarrow[(3)]{CH_2O} \xrightarrow{H^+} HOCH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{CHCH_2OH}$

6.21. Cho sơ đồ tổng hợp sau đây:

$$C_6H_5{-}NO_2 \xrightarrow[AlCl_3\ (1)]{CH_3COCl} (COCH_3)C_6H_4{-}NO_2 \xrightarrow[HCl\ (2)]{Zn/Hg} (CH_2CH_3)C_6H_4{-}NO_2 \xrightarrow[h\nu\ (3)]{Cl_2}$$

$$\rightarrow (CH_2CH_2Cl)C_6H_4{-}NO_2 \xrightarrow[H_2O\ (4)]{KOH} (CH_2CH_2OH)C_6H_4{-}NO_2 \xrightarrow[C_2H_5OH\ (5)]{KOH} (CH{=}CH_2)C_6H_4{-}NO_2$$

Hãy chỉ rõ (có phân tích) những chỗ sai trong sơ đồ trên.

6.22. Những sản phẩm nào sẽ được tạo thành khi chế hóa mỗi một hợp chất dưới đây bằng bazơ trong điều kiện đủ để tách đúng một phân tử hiđro halogenua?

a) $(CH_3)_2CBrCH_2CH_2CH_2Br$

b) $CHCl_2CHCl_2$

c) $BrCH_2CHBrCH_2Br$

d) $C_6H_5CHBrCHBrCOOH$

6.23. Hãy cho biết những hợp chất nào trong số những hợp chất dưới đây cho phản ứng iodofom?

a) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2OH$

b) $CH_3CH_2CH_2CHOHCH_3$

c) $(CH_3)_2CHCHOHCH_2CH_3$

d) Etilenglicol

e) $CH_3COCH_2CH_2CH_2COOH$

f) CH_3COOH

g) $C_6H_5CHOHCH_3$

h) $(CH_3)_3COH$

6.24. Từ etanol hãy điều chế 2–brombutan.

6.25. Từ etan hãy điều chế vinyl clorua.

6.26. Từ axetilen hãy điều chế 1,2–đibrombutan.

6.27. Từ canxi cacbua hãy điều chế iodofom.

6.28. a) Hãy cho biết cấu dạng nào của bromxiclohexan có ưu thế trong phản ứng tách HBr theo *E2*.

b) Hãy cho biết các sản phẩm nhận được khi cho CH_3ONa phản ứng với *cis*– và *trans*–2–brommetylxiclohexan.

6.29. Dùng công thức phối cảnh và công thức Niumen để viết các sản phẩm của phản ứng đehiđrobrom hóa theo *E2*.

a) (R,R)−2,3−đibrombutan;

b) *meso*−(R,S)−2,3−đibrombutan.

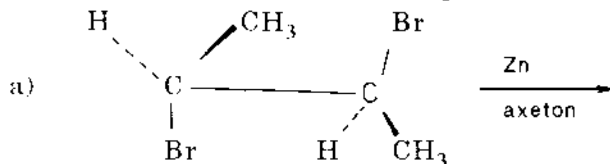
6.30. Hãy cho biết sản phẩm của các phản ứng thế sau đây:

a) $(R)-CH_3CHBrCH_2CH_3 + CH_3O^- \longrightarrow$

b) $(S)-CH_3CHBrCH_2CH_3 + CH_3O^- \longrightarrow$

c) rax., *cis*−4−iotetylxiclohexan + $OH^- \longrightarrow$

6.31. Hãy cho biết cấu hình của sản phẩm sinh ra trong phản ứng tách sau đây:

a) 

b) $C_6H_5CHBrCH_2Br \xrightarrow[\text{dư}]{NaNH_2} \xrightarrow{H_3O^+}$

c) (R)−*sec*−butylbromua $\xrightarrow{C_2H_5O^-}$

6.32. Hoàn chỉnh các dãy phản ứng sau:

a) $CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-CH_3 \xrightarrow[400^oC]{Al_2O_3} (1a) \xrightarrow[-5^oC]{KMnO_4\ \text{loãng}} (1b)$

b) $(CH_3)_3CI \xrightarrow[t^o]{KOH\ dd} (2a) \xrightarrow{CH_3COOOH} (2b) \xrightarrow{H_3O^+} (2c)$

c) $CH_3CHBrCHBrCH_2CH_3 \xrightarrow{Zn} (3a) \xrightarrow{HCl} (3b) \xrightarrow{NaOH/} (3c) \xrightarrow[H^+]{CH_3CH_2COOH} (3d)$

d) $CH_3CHOHCH_3 \xrightarrow[t^o]{H_2SO_4} (4a) \xrightarrow[\text{peoxit}]{HBr} (4b) \xrightarrow{Na} (4c)$

e) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle {}^+N(CH_3)_3}{\underset{|}{C}H}-CH_3 \xrightarrow[t^o]{C_2H_5O^-} (5a)$ chất chính $\xrightarrow[2)\ H_2O_2,\ OH^-]{1)\ B_2H_6} (5b)$

f) $CH_3CHClCH_2Cl \xrightarrow{I^-} (6a) \xrightarrow{NBS^{(a)}} (6b) \xrightarrow[OH^-]{H_2O} (6c)$

6.33. Với tác nhân nào sau đây khi tương tác với 2−clo−3−metylbutan sẽ cho phản ứng thế S_N2 hoặc tách *E2*:

a) I^-;

b) $C_2H_5O^-$, C_2H_5OH, t^o;

c) CH_3S^-;

d) CH_3NH_2;

e) NH_2^-

(a) NBS : N-bromsucxinimit

7. HỢP CHẤT CƠ MAGIE

7.1. Cho biết sản phẩm phản ứng của đibromđimagieaxetilen với các hợp chất sau:

a) Axetilen (1 mol);

b) Axetonitrin (1 mol và 2 mol);

c) Anlyl clorua (2 mol);

d) Fomanđehit (1 mol và 2 mol);

7.2. Viết sơ đồ phản ứng điều chế các hợp chất sau xuất phát từ propilen và các hóa chất vô cơ:

a) Axit heptin−2−oic−1;

b) Axit 2,5−đimetylađipic;

c) 2−metylpentanol−2;

d) Heptanon−4.

7.3. Từ axetilen và các hóa chất vô cơ cần thiết khác viết sơ đồ phản ứng điều chế.

a) Axit axetilenđicacboxylic;

b) 2,5−đimetylhexin−3−điol−2,5;

c) Dimetyletylcacbinol.

7.4. Viết sơ đồ phản ứng điều chế.

a) 3−metylheptanol−3 và 3−metylheptin−4−ol−3 từ buten−1.

b) 2,5−đimetyl−1,6−điphenylhexin−3−điol−2,5 từ toluen và axetilen.

7.5. Cho xeton $C_5H_{10}O$ (I) tác dụng với etyl magie bromua rồi tách nước hợp chất cacbonyl tạo thành để thu được anken (II), chất này ozon hóa rồi thủy phân cho đietylxeton và axetanđehit. Hãy viết cấu trúc của hợp chất I và II.

7.6. Metyl ete của *p*−crezol (*A*) có chứa O^{18} là một hợp chất quý không may bị trộn lẫn với iotbenzen. Hãy tìm phương pháp thuận tiện nhất để tách *A* ra khỏi hỗn hợp. Biết rằng nhiệt độ sôi của hai chất gần bằng nhau, và lượng chất quá ít không đủ để dùng phương pháp sắc kí điều chế.

7.7. a) Xuất phát từ ancol ROH, bằng con đường tổng hợp cơ magie, hãy điều chế các ancol bậc một sau đây: RCH_2OH, RCH_2CH_2OH, $RCH_2CH_2CH_2OH$. Chú ý là không được dùng phương pháp nối mạch dần dần và chỉ được dùng ba phản ứng cơ magie khác nhau.

b) Từ các hợp chất có một nguyên tử C và ROH hãy điều chế: $RCH(CH_3)OH$, $RC(CH_3)_2OH$ và $RCH(CH_3)CH_2OH$. Đối với mỗi ancol hãy dẫn ra hai phương pháp điều chế.

c) Viết phương trình phản ứng tổng hợp 3,3,5−trimetylheptanol−1 nhờ hợp chất cơ magie, xuất phát từ etanol.

8. ANCOL VÀ PHENOL

8.1. Viết tất cả các đồng phân của pentanol và gọi tên (tên thường, tên IUPAC).

8.2. Viết sơ đồ phản ứng tổng hợp các hợp chất sau :

a) Ancol isopropylic từ propan ;

b) Ancol isopropylic từ etan ;

c) Ancol *n*−propylic từ propan ;

d) Propanđiol−1,2 từ propan.

8.3. Từ các ancol có số C ≤ 3 và các hóa chất cần thiết khác, hãy tổng hợp :

a) Isobutanol ;

b) 2−metylbutanol−2 ;

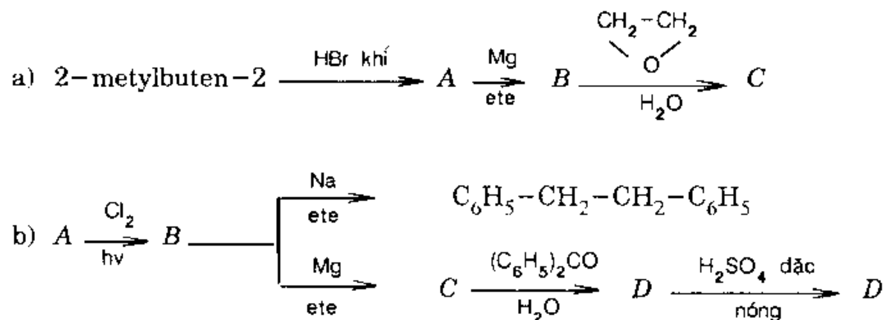
c) 2−metylbuten−2 ;

d) 4−metylpenten−1 ;

e) 2, 3, 4−trimetylpentan ;

f) Neopentylancol.

8.4. Hoàn chỉnh các sơ đồ phản ứng sau :

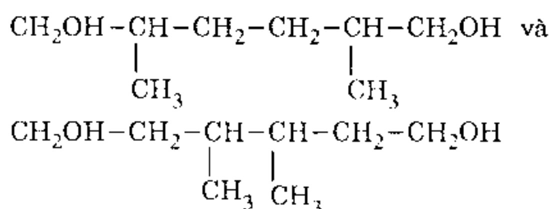


8.5. Ancol $C_5H_{11}OH$ khi oxi hóa cho xeton, còn khi tách nước cho anken, mà anken này khi oxi hóa cho hỗn hợp xeton và axit. Hãy xác định cấu trúc của ancol đầu tiên.

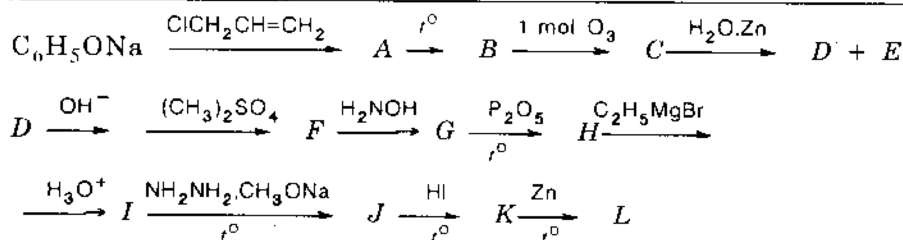
8.6. Viết sơ đồ phản ứng chuyển hoá *p*−aminophenol thành 2−brom −4−aminophenol.

8.7. Hãy tổng hợp octađien−2,6 từ xiclohexen.

8.8. Bằng con đường thực nghiệm hãy phân biệt các đồng phân sau :



8.9. Hãy cho biết công thức cấu tạo các sản phẩm của mỗi bước phản ứng dưới đây :

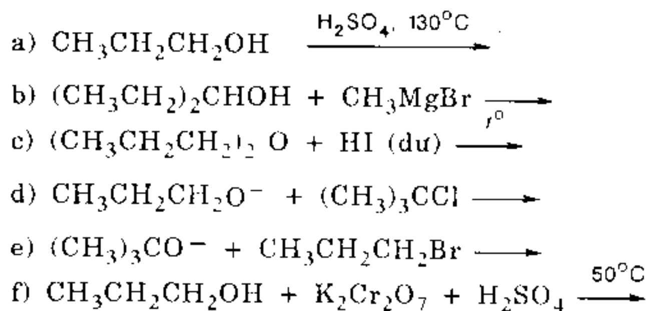


$$C_6H_5ONa \xrightarrow{ClCH_2CH=CH_2} A \xrightarrow{t^o} B \xrightarrow{1\ mol\ O_3} C \xrightarrow{H_2O.Zn} D + E$$

$$D \xrightarrow{OH^-} \xrightarrow{(CH_3)_2SO_4} F \xrightarrow{H_2NOH} G \xrightarrow[t^o]{P_2O_5} H \xrightarrow{C_2H_5MgBr}$$

$$\xrightarrow{H_3O^+} I \xrightarrow[t^o]{NH_2NH_2.CH_3ONa} J \xrightarrow[t^o]{HI} K \xrightarrow[t^o]{Zn} L$$

8.10. Hãy cho biết sản phẩm (hoặc các sản phẩm) chính của từng phản ứng dưới đây:



a) $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4,\ 130^oC}$

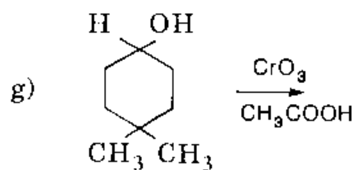
b) $(CH_3CH_2)_2CHOH + CH_3MgBr \xrightarrow[t^o]{}$

c) $(CH_3CH_2CH_2)_2O + HI\ (dư) \longrightarrow$

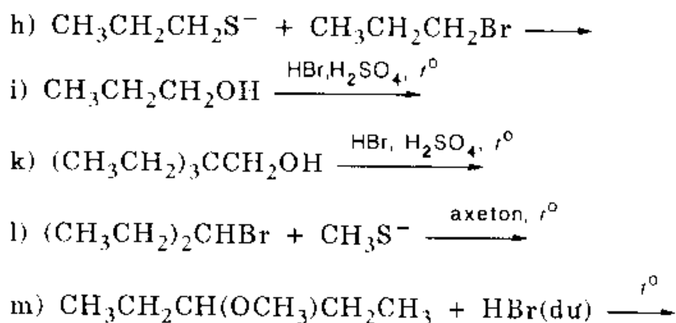
d) $CH_3CH_2CH_2O^- + (CH_3)_3CCl \longrightarrow$

e) $(CH_3)_3CO^- + CH_3CH_2CH_2Br \longrightarrow$

f) $CH_3CH_2CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \xrightarrow{50^oC}$

g) 

$\xrightarrow[CH_3COOH]{CrO_3}$



h) $CH_3CH_2CH_2S^- + CH_3CH_2CH_2Br \longrightarrow$

i) $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{HBr, H_2SO_4,\ t^o}$

k) $(CH_3CH_2)_3CCH_2OH \xrightarrow{HBr,\ H_2SO_4,\ t^o}$

l) $(CH_3CH_2)_2CHBr + CH_3S^- \xrightarrow{axeton,\ t^o}$

m) $CH_3CH_2CH(OCH_3)CH_2CH_3 + HBr(dư) \xrightarrow{t^o}$

8.11. Hãy cho biết con đường thực hiện các chuyển hóa sau:

a) Clobenzen thành 2,4–đinitrophenol;

b) Toluen thành *p*–crezol;

c) Axetonitrin và rezocxinol thành 1,3–đihiđroxi–4–etylbenzen;

d) *p*–crezol thành 4–metylxiclohexanon;

e) Propanal thành 2–metylpentanđiol–1,3.

8.12. Viết công thức cấu trúc của các hợp chất sau:

a) 2–metylbutanđiol–2,3;

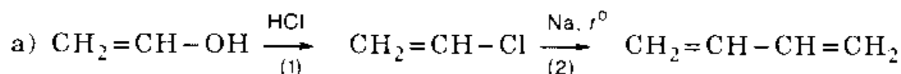
b) Điisopropylcacbinol;

c) 3–clo–4–brom–2,2–đimetyl–4–isopropylheptanđiol–1,5.

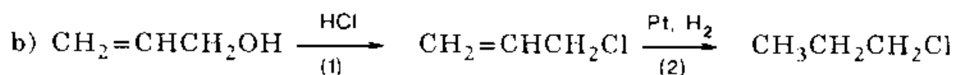
8.13. Trong dung dịch ancol etylic và phenol có thể tồn tại những liên kết hiđro

khác nhau giữa các phân tử. Hãy cho biết các liên kết hidro đó và dạng liên kết hiđro nào bền vững hơn cả.

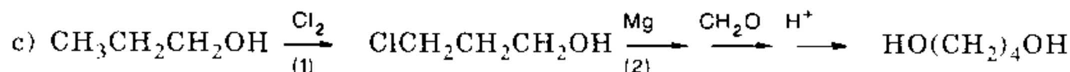
8.14. Hãy vạch ra những sai sót trong các phản ứng tổng hợp dưới đây:



a) $CH_2=CH-OH \xrightarrow[(1)]{HCl} CH_2=CH-Cl \xrightarrow[(2)]{Na,\ t^0} CH_2=CH-CH=CH_2$



b) $CH_2=CHCH_2OH \xrightarrow[(1)]{HCl} CH_2=CHCH_2Cl \xrightarrow[(2)]{Pt,\ H_2} CH_3CH_2CH_2Cl$



c) $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[(1)]{Cl_2} ClCH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[(2)]{Mg} \xrightarrow{CH_2O} \xrightarrow{H^+} HO(CH_2)_4OH$

8.15. Viết các phương trình đã được cân bằng cho các phản ứng sau:

a) Etanol + thionyl clorua

b) $CH_2=CH-CH_2OH$ + HCl đậm đặc

c) $CH_2=CH-CH_2OH$ + khí HCl khan

d) $LiAlH_4$ + axeton

e) Xiclopentanol + $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4

8.16. Từ etan và các hóa chất vô cơ cần thiết khác, hãy tổng hợp propanol−1 bằng bốn phương pháp.

8.17. Từ etan và các hóa chất cần thiết khác, hãy tổng hợp etanđiol−1,2 (etilen glicol).

8.18. 3,4−đimetylpentanol−2 có thể điều chế bằng ba cách từ ba hợp chất cacbonyl khác nhau, trong đó có một hợp chất có khung cacbon giống với ancol nói trên. Hãy viết ba phản ứng tạo thành ancol ấy và cho biết ancol có các đồng phân lập thể nào ?

8.19. Từ etanol hãy điều chế:

a) Pentaeritrit;

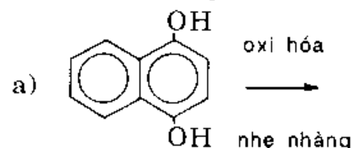
b) 3−metylpentanol−3;

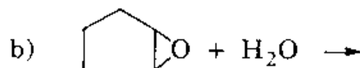
c) 3−metylbutanol−1.

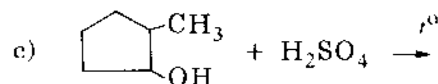
8.20. Từ propan hãy điều chế propanđiol−1,2.

8.21. Hãy đề nghị phương pháp điều chế rezocxin (*m*−đihiđroxibenzen) từ benzen, axit sunfuric và NaOH.

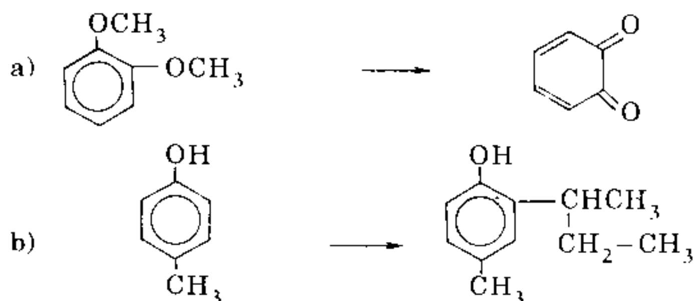
8.22. Cho biết sản phẩm của các phản ứng sau:

a) 

b) 

c) 

8.23. Hãy nêu phương án thực hiện các chuyển hóa sau:



8.24. Hãy chuyển 1–metylxiclohexanol thành 1–brom–2–metylxiclohexan

8.25. Từ xiclohexanol hãy điều chế 1–brom–2–metylxiclohexan

8.26. Khi cho *trans*–2–metylxiclohexanol tương tác với tosyl clorua trong KOC_2H_5 chỉ thu được 3–metylxiclohexen. Tuy vậy, với *cis*–2–metylxiclohexanol thì 1–metylxiclohexen là sản phẩm chính. Hãy giải thích vì sao có các sản phẩm khác nhau này ?

8.27. Từ benzen,anhiđrit axetic, axeton và các ankyl halogenua có số C≤ 3 hãy viết sơ đồ điều chế:

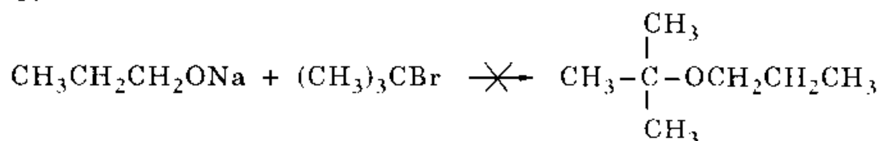
a) $C_6H_5C(CH_3)(OH)CH_2CH_2CH_3$

b) $(CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CH$

c) $(CH_3)_2C{=}CH-CH{=}CH_2$

d) $C_6H_5CH(CH_3)CH_2OH$

8.28. a) Tại sao phản ứng sau đây là không dùng được để tổng hợp *tert*–butyl propyl ete



b) Sản phẩm chính của phản ứng này là gì ?

c) Hãy đề nghị phương pháp tổng hợp *tert*–butyl propyl ete tốt hơn.

8.29. Hãy cho biết sản phẩm chính khi cho 1–metyl–1,2–epoxi–xiclopentan phản ứng với:

a) natri etylat trong etanol;

b) H_2SO_4 trong etanol.

8.30. Viết sơ đồ phản ứng tổng hợp các chất sau:

a) $BrCH{=}CHCH_2OCH_2CH_2CH_3$ (*A*) từ propilen;

b) $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH(CH_3)_2$ (*B*) từ etilen và propilen;

c) $C_6H_5CH(CH_3)OCH(CH_3)C_6H_5$(*C*) từ benzen và hợp chất béo bất kì.

8.31. Hãy cho biết sản phẩm của các phản ứng sau (sau khi thủy phân):

a) (cyclohexyl)$-MgBr + CH_2{=}O$

b) (cyclohexyl)$-MgCl + CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-C_3H_7$

c) $(CH_3)_2CHMgI + C_6H_5CHO$

d) (3-hydroxycyclohexanone) $+ CH_3MgI$

e) $2C_4H_9MgCl + C_6H_5COCl$

f) $C_6H_5MgBr + C_6H_5COC_6H_5$

g) $2C_6H_5MgBr + CH_3CH_2COOCH_3$

h) (3-oxocyclohexyl)$-CH_2COOCH_3 + LiAlH_4$

i) (3-oxocyclohexyl)$-CH_2COOCH_3 + NaBH_4$

j) $(CH_3)_2CH-CHO + NaBH_4$

k) (octahydronaphthalene) $\xrightarrow[2)\ NaBH_4]{1)\ Hg(OAc)_2,\ H_2O}$

l) (octahydronaphthalene) $\xrightarrow[2)\ H_2O_2,\ OH^-]{1)\ BH_3.THF}$

m) (bromocyclohexane) $\xrightarrow[CH_3COOH]{Zn}$

n) $CH_3(H)C{=}C(H)C_3H_7 \xrightarrow[OH^-]{KMnO_4\text{, lạnh}}$

o) $CH_3(H)C{=}C(H)C_3H_7 \xrightarrow[H_3O^+]{HCOOOH}$

p) $(CH_2{=}CH)_2CuLi + CH_3CH_2CH = CHCH_2Br$

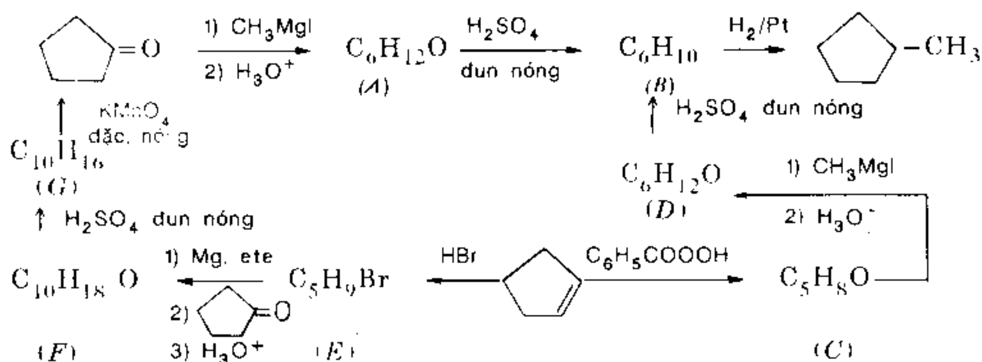
8.32. Hãy dự đoán chất nào trong các cặp sau đây có nhiệt độ sôi cao hơn và giải thích nguyên nhân:

a) Hexanol$-$1 hay 3,3$-$dimetylbutanol$-$1;

b) Hexanon$-$2 hay hexanol$-$2;

c) Hexanol$-$2 hay hexandiol$-$1,5.

8.33. Hãy xác định cấu trúc của các hợp chất từ *A* đến *G*:



8.34. Từ hợp chất cacbonyl (hoặc etilen oxit) và tác nhân Grinha tùy ý chọn hãy điều chế:

a) $C_6H_5CHOHCH_2CH_3$ (*A*);

b) $C_6H_5CH_2CHOHCH_3$ (*B*);

c) $C_6H_5CH(CH_3)CH_2OH$ (*C*);

d) $C_6H_5CH_2CH_2CH_2OH$ (*D*);

e) $C_6H_5C(OH)(CH_3)_2$ (*E*).

8.35. Từ benzen và các hóa chất khác tùy ý chọn hãy điều chế các ancol của bài 8.34 (trừ phương pháp Grinha).

9. ANĐEHIT VÀ XETON

9.1. Viết các sơ đồ phản ứng tổng hợp sau:

a) Axeton từ etanol.

b) Etanal từ etan.

c) Pentanđial−1,5 từ xiclopentanol.

d) Propanal từ etyl bromua.

e) Pentanon−3 từ etanol.

f) Butanon−2 từ axetilen.

9.2. Hãy chỉ ra những giai đoạn cần thiết để chuyển xiclohexanon thành xiclopentanon. Làm thế nào để thực hiện sự chuyển hóa ngược lại?

9.3. So sánh khả năng tiếp nhận phản ứng cộng nucleophin của nhóm cacbonyl ở những hợp chất sau: axeton, dietylxeton, axetanđehit, cloral, điisopropylxeton.

9.4. Hãy chỉ ra phương pháp bảo vệ nhóm anđehit trong hợp chất $CH_3COCH_2CH_2CHO$ khi chuyển nó thành anđehitaxit $HOOCCH_2CH_2CHO$.

9.5. Hợp chất (*A*) $C_5H_{12}O$ khi oxi hóa cho *B*; *B* phản ứng được với phenylhiđrazin và cho phản ứng iođofom. Mặt khác *A* có thể bị tách nước đến hiđrocacbon C_5H_{10} (*C*); khi oxi hóa *C* sẽ được axeton. Viết công thức cấu tạo của *A*.

9.6. Hợp chất (*A*) $C_5H_8O_2$ có thể tạo đioxim, cho phản ứng iođofom, phản ứng với bisunfit và cũng có khả năng chuyển thành *n*−pentan. Viết công thức cấu tạo của *A*.

9.7. Hiđrocacbon C_7H_{12} khi oxi hóa bằng axit cromic tạo thành axit xiclopentancacboxylic, khi tác dụng với H_2SO_4 đặc rồi thủy phân nó chuyển thành ancol $C_7H_{14}O$. Ancol này cho phản ứng iođofom. Viết công thức cấu tạo của hiđrocacbon ấy.

9.8. Hợp chất $C_7H_{14}O_2$ (*A*) phản ứng được với anhiđrit axetic, tạo thành $C_7H_{13}O(OCOCH_3)$ (*B*), không phản ứng với phenylhiđrazin. Khi chế hóa bằng $Pb(OCOCH_3)_4$, hợp chất *A* được chuyển thành $C_7H_{12}O_2$ (*C*) và *C* phản ứng với NH_2OH tạo thành $C_7H_{12}(=N-OH)_2$, khử được dung dịch Felinh và khi chế hóa bằng NaOI phản ứng với 4mol tác nhân, tạo thành iođofom và axit ađipic. Hãy giải thích ngắn gọn các hiện tượng quan sát thấy ở trên và đưa ra kết luận về cấu tạo của *A*.

9.9. Viết các sơ đồ phản ứng tổng hợp sau:

a) Metyletylxeton từ butanal;

b) Propanal từ propen.

9.10. Khi oxi hóa một xeton người ta nhận được hỗn hợp các axit axetic, axit propionic, axit isobutyric và isovaleric. Xeton đó có cấu trúc như thế nào?

9.11. Từ benzen, ancol etylic và các chất vô cơ cần thiết khác hãy điều chế *p*−điaxetylbenzen; 2,5−đietylaxetophenon.

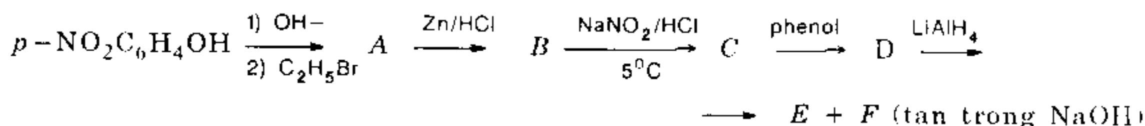
9.12. Từ axit axetic hãy điều chế:

a) Fomanđehit;

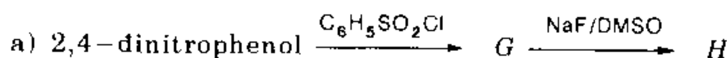
b) Pentanđion−2,4 (axetyl axeton).

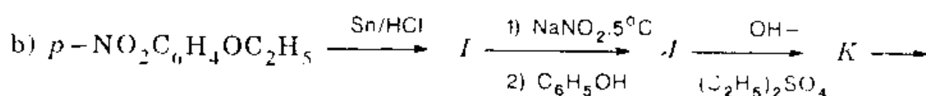
9.13. Từ xiclohexanol hãy điều chế xiclohexanđion−1,2.

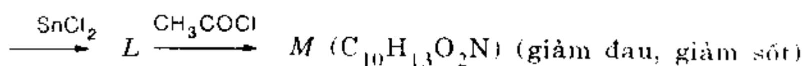
9.14. Hãy xác định các hợp chất từ *A* đến *E* trong dãy chuyển hóa sau:

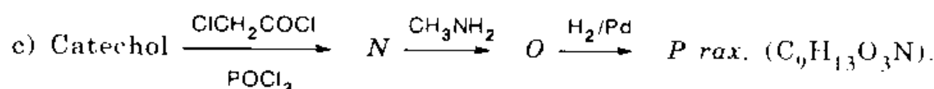


9.15. Hãy xác định các chất từ *G* đến *P* trong các phản ứng sau:









N cũng phản ứng với NaOI sau đó phản ứng với H^+ cho axit 3,4−đihiđroxibenzoic.

9.16. a) Viết công thức cấu trúc của *B* và *C* trong phản ứng sau:

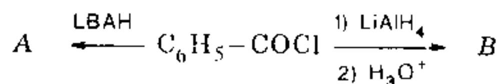


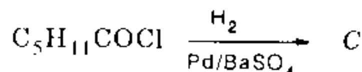
trong đó LBAH là liti tri−*tert*−butylat nhôm hiđrua.

b) Giải thích tại sao có các sản phẩm khác nhau như thế?

c) Viết phương trình phản ứng điều chế LBAH.

9.17. Hãy cho biết sản phẩm của các phản ứng sau và gọi tên:





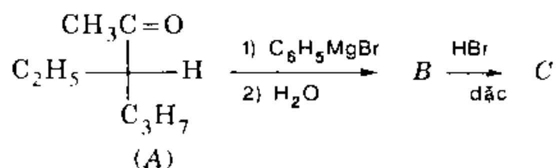
9.18. Từ các hợp chất hữu cơ cần thiết có số C ≤ 6 hãy tổng hợp:

a) phenylxiclopentylxeton;

b) 3−xiclopentylpropanal.

9.19. Dùng công thức Fisơ và công thức Niumen biểu diễn cấu trúc của sản phẩm chính khi cho 2−brompropanal tác dụng với HCN.

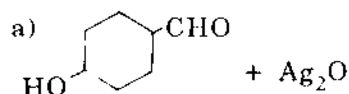
9.20. Cho sơ đồ phản ứng:

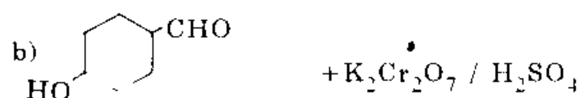


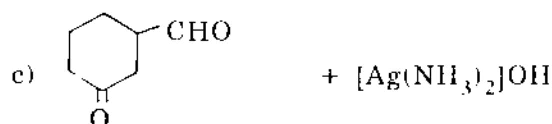
a) Viết cơ chế phản ứng và công thức cấu tạo các sản phẩm;

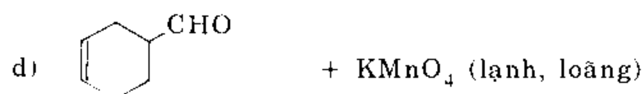
b) Gọi tên các cấu hình của *B* và *C* theo *R*, *S*.

9.21. Hãy cho biết sản phẩm chính của các phản ứng sau:

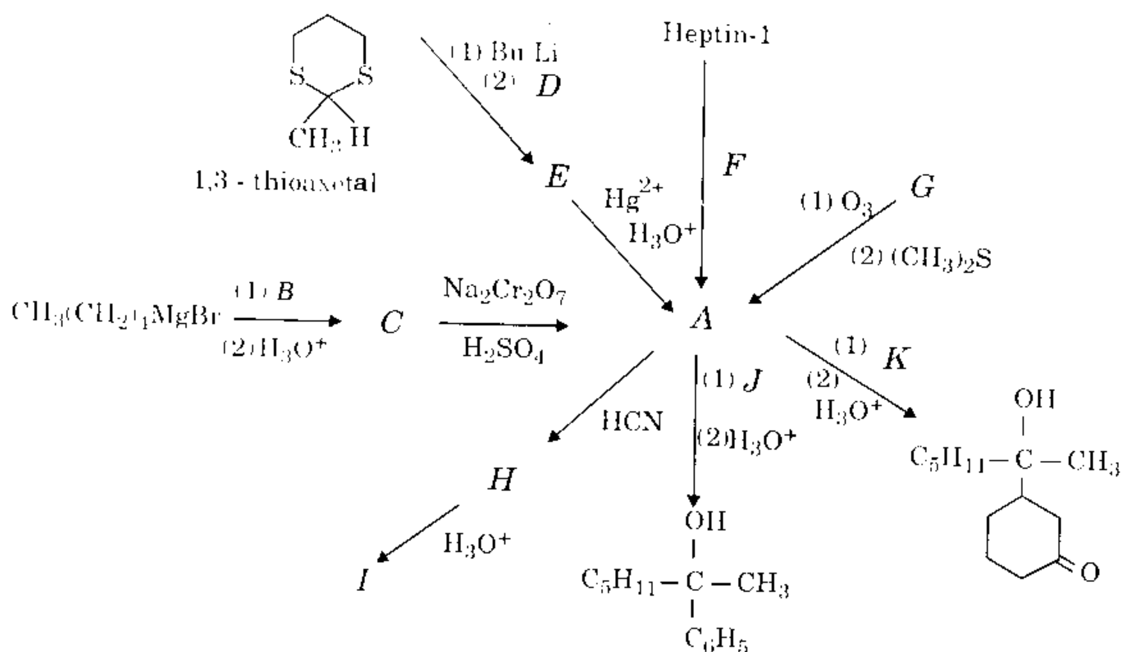
a) 

b) 

c) 

d) 

9.22. Hoàn chỉnh sơ đồ phản ứng sau và cho biết cấu trúc các hợp chất từ *A* đến *K*:



9.23. Hợp chất hữu cơ *A* chỉ gồm có C,H,O. Hòa tan 1,03 g A trong 50 g benzen rồi xác định nhiệt độ sôi của dung dịch thì thấy t_s = 80,356°C, trong khi benzen nguyên chất có t_s = 80,1°C. Đốt cháy hoàn toàn 21 mg hợp chất *A* thì thu được 0,0616 g CO_2 và 9,0 mg H_2O.

a) Xác định công thức phân tử của *A*, biết rằng hằng số nghiệm sôi trong trường hợp này là 2,61.

b) Biết rằng *A* có thể là: hợp chất điandehit, dixeton, điphenol, điancol và có khả năng cho phản ứng iođofom. Viết công thức các đồng phân tương ứng nói trên.

9.24. Từ ancol có C ≤ 3 và axetilen hãy điều chế :

a) Hexanon−3;

b) Pentanal;

c) 2−metylpentanon−3.

9.25. Từ xiclopentan và ancol có C ≤ 3 hãy điều chế:

a) Fomylxiclohexan;

b) Pentanđial−1,5;

c) 5−oxohexanal.

10. AXIT CACBOXYLIC

10.1. Hãy viết các sơ đồ phản ứng tổng hợp các hợp chất sau:

a) Axit propionic từ etanol;

b) Axit valeric từ etanol;

c) Propionyl clorua từ propan;

d) Axit malonic từ axit axetic;

e) Axit sucxinic từ canxi cacbua.

10.2. Từ etyl bromua hãy viết các phương pháp điều chế axit 2−etylbutanoic.

10.3. Từ este malonic và dẫn xuất halogen tùy ý chọn, hãy viết sơ đồ phản ứng điều chế axit isovaleric và axit 2−metylbutanoic.

10.4. Hợp chất *A* có thành phần $C_4H_{10}O_4$ khi axetyl hóa bằng anhiđrit axetic cho dẫn xuất có thành phần $C_{12}H_{18}O_8$. Hỏi trong hợp chất *A* có bao nhiêu nhóm hiđroxi và cấu tạo của hợp chất như thế nào ?

10.5. Từ axit sucxinic, viết sơ đồ phản ứng tổng hợp 2,5−đimetylhexađien−2,4.

10.6. Từ toluen và các hóa chất cần thiết khác, viết sơ đồ phản ứng tổng hợp

a) Axit *m*−toluic;

b) Axit *o*−brombenzoic;

c) Axit 3,5−đinitrobenzoic;

d) Axit 2−nitro−4−brombenzoic;

e) Axit 4−nitro−2−brombenzoic.

10.7. Viết các phương trình phản ứng cần cho việc thực hiện các chuyển hóa dưới đây:

a) Axit propionic thành propilenoxit;

b) Axit axetic thành *1,1*−đietoxietan;

c) Axit propionic thành pentan;

d) Axit hexanoic thành pentan;

e) Axit hexanoic thành đecan.

10.8. Hãy cho biết con đường thực hiện các chuyển hóa dưới đây:

a) Propanol thành propionyl clorua;

b) Propanol thành axit isobutyric;

c) Axit butiric thành axit 2−butenoic;

d) Axit axetic thành axit 2−hiđroxi−2−metylpropanoic;

e) Axit axetic thành axit xitric.

10.9. Từ etanol hãy tổng hợp axit butanoic, axit 2−clobutanoic, axit 3−clobutanoic và axit 2,3−điclobutanoic.

10.10. Từ các chất đầu có số cacbon ≤ 3, viết phương trình phản ứng điều chế:

a) Axit xiclobutancacboxylic;

b) Xiclopentanon.

10.11. Hãy cho biết con đường thực hiện các chuyển hóa sau đây:

a) Axit propionic thành propanal;

b) Axit axetic thành propanol−2.

10.12. Từ benzen và các hóa chất cần thiết khác hãy viết sơ đồ phản ứng tổng hợp :

a) Axit *p*−isopropylbenzoic;

b) Axit *p*−brombenzoic;

c) Axit *m*−brombenzoic;

d) Axit 3−nitro−4−brombenzoic.

10.13. Axit valeric có mấy đồng phân, các đồng phân nào có thể phân biệt được với nhau và phân biệt bằng cách nào ?

10.14. Cho isobutanal tác dụng với axit malonic khi có mặt piriđin rồi decacboxyl hóa nhiệt phân trong môi trường axit yếu, người ta nhận được hai hợp chất *A* và *B*. Chất *A* ($C_6H_{10}O_2$) khi oxi hóa cho axit oxalic, chất *B* là một lacton. Hãy viết các phương trình phản ứng tạo thành hai chất *A* và *B*.

10.15. Hãy viết công thức của sản phẩm phản ứng S_N của mỗi hợp chất dưới đây với natri metyl axetoaxetat.

a) Anlyl clorua;

b) Metyl bromaxetat;

c) Brom axeton;

d) Propionyl clorua;

e) 1,2−dibrometan;

f) Metyl α−bromsucxinat.

10.16. Hãy cho biết các sản phẩm có thể tạo thành khi thủy phân bằng axit các sản phẩm thu được ở bài 10.15.

10.17. Hãy cho biết các sản phẩm có thể tạo thành khi thủy phân bằng dung dịch kiềm đặc các sản phẩm thu được ở bài 10.15.

10.18. Khi muối natri của một hợp chất có nhóm metilen linh động được xử lí với I_2 thì xảy ra một phản ứng ghép nối hai phân tử lại với nhau. Hãy giải thích cơ chế của phản ứng này đối với:

a) Este malonic;

b) Este axetoaxetic;

c) Thông qua phản ứng này este axetoaxetic có thể chuyển thành hexanđion−2,5. Hãy viết các phương trình của chuỗi phản ứng này.

10.19. Hãy viết công thức cấu tạo của các sản phẩm mà số lượng được ghi ở bên của mỗi phản ứng ngưng tụ Claisen dưới đây:

a) Etyl axetat và etyl butyrat, 4;

b) Metyl fomiat và metyl axetat, 2;

c) Etyl oxalat và etyl propionat, 2;
d) Etyl xiclobutancacboxylat + bản thân chất này, 1;
e) Metyl malonat và metyl axetat, 4;
f) Dietyladipat, 1;
g) Etyl isobutyrat và axetonitrin, 1.

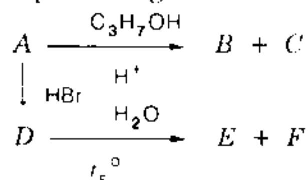
10.20. Hoàn chỉnh các phương trình phản ứng sau:

a) Este axetoaxetic + hidrazin
b) Este axetoaxetic + $LiAlH_4$
c) Este axetoaxetic + CH_3NH_2 + H_2 + Pt
d) Este malonic + NH_3 + nhiệt
e) Natri este axetoaxetic + CH_2-CH_2 (vòng với S)
f) Este axetoaxetic + Br_2

10.21. Ở mỗi phản ứng dưới đây hãy điền thêm tác nhân vào và hãy phân loại phản ứng này (là phản ứng S_N, A_N, S_E, A_E hay E).

a) Natri butyrat + ? → Axit butyric + NaCl
b) C_2H_5I + ? → $CH_3COOC_2H_5$ + AgI
c) Axit butanoic + ? → $C_3H_7COOMgI$ + CH_3CH_3
d) CO_2 + ? $\xrightarrow{H^+}$ axit hexanoic
e) $HO(CH_2)_4Cl$ + ? → (vòng)O + NaCl + H_2O
f) $BrCH_2COOH$ + ? → O_2NCH_2COOH + ?
g) C_2H_5Br + ? → CH_3-CH_2-D + $LiAlD_3Br$
h) CF_3COCH_3 + ? → HCF_3 + CH_3COONa
i) $CH_2=CHCN$ + ? → $BrCH_2-CH_2-CN$
k) $(CH_3)_2CO$ + ? $\xrightarrow{H^+}$ $(CH_3)_2-CHOH$ + ?

10.22. Cho sơ đồ phản ứng sau:

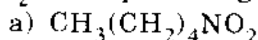


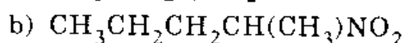
Hợp chất hữu cơ *A* chứa oxi có thành phần phần tram cacbon và hidro tương ứng là 41,38% và 3,45%. *B* chứa 60% cacbon, 8% hidro và oxi, *E* chứa 35,82% cacbon, 4,48% hidro và oxi.Biết rằng 2,68g chất *E* phản ứng vừa đủ với 26.7 ml dung dịch NaOH 1,5M. Hãy xác định công thức cấu tạo và gọi tên tất cả các chất trong sơ đồ nếu biết thêm rằng khi đun nóng, chất *A* có thể tách nước. Viết tất cả các phương trình phản ứng.

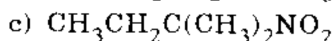
Chất *A* còn có đồng phân nào khác không? Nếu có hãy gọi tên.

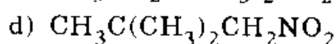
11. HỢP CHẤT NITRO VÀ AMIN

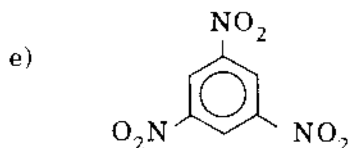
11.1. Gọi tên các hợp chất sau và cho biết chất nào tác dụng được với NaOH, với HNO_2. Viết phản ứng:

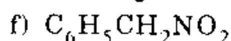
a)  $CH_3(CH_2)_4NO_2$

b)  $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)NO_2$

c)  $CH_3CH_2C(CH_3)_2NO_2$

d)  $CH_3C(CH_3)_2CH_2NO_2$

e) 

f)  $C_6H_5CH_2NO_2$

11.2. Hãy viết sơ đồ phản ứng tổng hợp 2–nitrobutan từ:

a) Butanol–1;

b) 1–Nitropropan;

c) Axetilen.

11.3. Hãy sắp xếp các hợp chất sau theo thứ tự tăng dần lực bazơ của chúng: $CO(NH_2)_2$, $CH_3CH_2CH_2NH_2$, $CH_2{=}CH{-}CH_2NH_2$, $p{-}CH_3C_6H_4NH_2$, anilin, *p*–nitroanilin.

11.4. Tách hỗn hợp các amin bậc một, bậc hai, bậc ba bằng phương pháp hóa học.

11.5. Từ *n*–butanol và các hóa chất cần thiết khác, hãy viết:

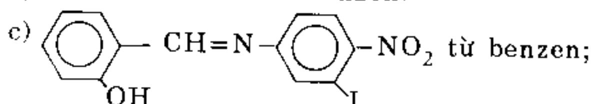
a) Ba sơ đồ phản ứng khác nhau tổng hợp *n*–amylamin;

b) Ba sơ đồ phản ứng khác nhau tổng hợp *n*–propylamin.

11.6. Viết sơ đồ phản ứng tổng hợp các hợp chất sau:

a) Metyl *sec*–butylamin từ etanol;

b) *m*–bromtoluen từ benzen.

c) 

từ benzen;

d) 4–amino–2,5–đimetylphenol từ *p*–xilen.

11.7. Từ *p*–toluđin và các hóa chất cần thiết khác hãy tổng hợp:

a) Axit *p*–brombenzoic;

b) *p*–tolylhiđrazin;

c) 3,5–đibromtoluen;

d) 4,4'–đimetylđiphenyl.

11.8. Từ *o*–toluđin hãy tổng hợp axit *o*–phtalic.

11.9. Tổng hợp *p*–bromphenol từ axetanilit.

11.10. Từ benzen hãy tổng hợp 2,4,5–trinitroanilin bằng hai phương pháp.

11.11. Từ toluen viết sơ đồ phản ứng tổng hợp *m*−toludin.

11.12. Từ xiclohexanol hãy điều chế 1,4−diaminobutan.

11.13. Từ axit đodecanoic hãy điều chế metylđodexylamin.

11.14. Từ benzen, metanol, axeton và propanol hãy đề nghị sơ đồ thích hợp để điều chế:

a) 4,4'−dietylazobenzen;
b) 2,4−dinitro−*n*−propylbenzen;
c) *p*−nitrocumen.

11.15. Cho benzen, toluen và axetilen, hãy đề xuất sơ đồ tổng hợp các chất:

a) *p*−nitrophenyl etyl xeton;
b) *m*−etylanilin;
c) 3−(4−nitrophenyl) propanol−1;
d) Etyl *o*−metyl−*m*−nitroxinamat.

11.16. Từ benzen hoặc toluen hãy đề xuất sơ đồ điều chế các chất sau đi qua phản ứng tạo muối điazoni:

a) *m*−floclobenzen;
b) Axit 1,3−benzendicacboxylic;
c) 3,3'−dinitrobiphenyl.

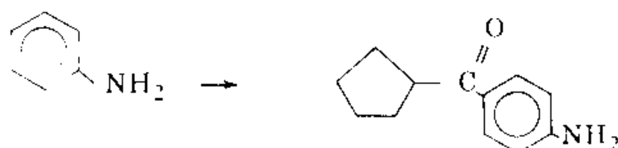
11.17. Hãy giải thích sự hình thành nhanh chóng 2,4,6− $Br_3C_6H_2NH_2$ (*C*) khi cho *p*−$NH_2C_6H_4SO_3H$ (*A*) hoặc *p*−NO_2−C_6H_4COOH (*D*) tương tác với brom trong nước.

11.18. a) Phenyl điazoni clorua phân hủy trong nước, trong axit và trong môi trường phân cực tạo thành hai hợp chất *A* và *B* và nitơ. Thêm NaCl không ảnh hưởng đến tốc độ phân hủy (xác định theo tốc độ thoát khí N_2) nhưng lượng sản phẩm *A* tăng mạnh. Hãy cho biết bản chất của quá trình và viết sơ đồ tạo thành các hợp chất *A* và *B*.

b) *p*−axetylphenylđiazoni clorua trong các điều kiện như thế thì cho hai hợp chất *A'* và *B'*. Thêm NaCl trong trường hợp này cũng không ảnh hưởng đến tốc độ tạo thành N_2. Tuy vậy tốc độ phân hủy muối điazoni thay đổi so với trường hợp đầu, vậy thay đổi theo hướng nào?

c) Sự thêm NaBr rồi sau đó NaCN vào *p*−nitrophenyl điazoni clorua cho phép nhận được hai hợp chất mới *C* và *D*. Trong cả hai trường hợp tốc độ phân hủy điazoni clorua tăng với sự tăng nồng độ NaBr và NaCN, đồng thời trong trường hợp sau tăng nhanh hơn và tốc độ tỉ lệ với nồng độ của sự thêm xianua. Hãy giải thích các kết quả đó.

11.19. Làm thế nào thực hiện chuyển hóa sau với hiệu suất tốt nhất:



12. HỢP CHẤT DỊ VÒNG

12.1. Hãy điều chế các hợp chất sau đây bằng cách đun nóng hợp chất đicacbonyl–1,4 với các tác nhân vô cơ thích hợp. (Đây là phương pháp thường dùng để tạo dị vòng 5 cạnh.)

a) 3,4–đimetylfuran.

b) 2,5–đimetylthiophen

c) 2,3–đimetylpirol

12.2. Từ axit sucxinic hãy điều chế pirol.

12.3. Điều chế α, α', β, β'–tetrametylthiophen (A) từ etyl axetat và các hóa chất cần thiết khác.

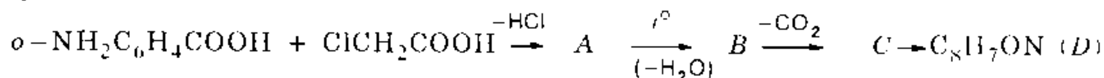
12.4. Từ piriđin hoặc các đồng phân picolin hãy điều chế:

a) 3–aminopiriđin

b) 3–xianpiriđin (bằng hai phương pháp)

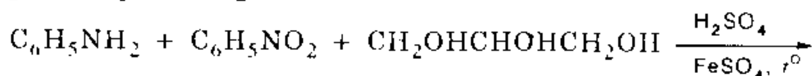
c) 2–xianpiriđin.

12.5. Hãy cho biết công thức cấu trúc của các hợp chất từ A đến C trong dãy chuyển hóa sau:

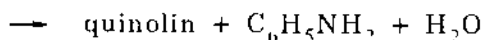


$$o-NH_2C_6H_4COOH + ClCH_2COOH \xrightarrow{-HCl} A \xrightarrow[(-H_2O)]{t^o} B \xrightarrow{-CO_2} C \rightarrow C_8H_7ON\ (D)$$

12.6. a) Hãy cho biết các bước phản ứng trong tổng hợp quinolin theo Skraup ở phương trình phản ứng sau:



$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NO_2 + CH_2OHCHOHCH_2OH \xrightarrow[FeSO_4,\ t^o]{H_2SO_4}$$



$$\rightarrow \text{quinolin} + C_6H_5NH_2 + H_2O$$

b) Tại sao không dùng $CH_2=CHCHO$ thay cho glixerin?

12.7. Hãy cho biết sản phẩm phản ứng của piriđin với :

a) HCl; b) $B(CH_3)_3$; c) CH_3I và d) *tert*–butyl clorua

12.8. Pirol được khử bằng Zn và CH_3COOH thành pirolin C_4H_7N.

a) Hãy viết hai công thức có thể của pirolin.

b) Chọn đồng phân đúng thỏa mãn điều kiện sau: khi ozon phân sẽ được $C_4H_7O_4N$, chất này được tổng hợp từ 2 mol axit monocloaxetic và amoniac.

12.9. a) Piriđin có bị ankyl hóa hoặc axyl hóa theo Friđen–Crap không ?

b) Từ piriđin hãy điều chế 2–n–butylpiriđin và 2–n–butylpiperiđin.

12.10. Từ 2–metylpiriđin và hợp chất béo bất kì hãy điều chế :

a) 2–axetylpiriđin (A)

b) 2–vinylpiriđin (B)

c) 2–fomylpiriđin (C)

d) 2–xiclopropylpiriđin (D)

e) 2−Py $C(CH_3)=CHCH_3$ (*E*)

Không cần lập lại các tổng hợp đã có.

12.11. Từ piriđin và các hợp chất béo bất kì hãy điều chế :

a) 2−piriđon

b) 2−clopiriđin

c) 2−$PyCH_2CH_2NH_2$

12.12. Từ fufural hãy điều chế:

a) Etyl−5−brom−2−furoat;

b) 1,2,5−tribrompentan;

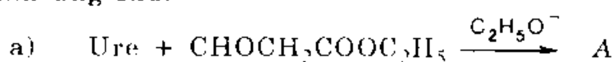
12.13. Từ quinolin và các hợp chất béo cần thiết hãy điều chế

a) 8−hiđroxiquinolin bằng hai phương pháp;

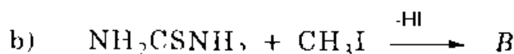
b) 2−aminoquinolin.

12.14. Hãy tổng hợp 2−metoxifuran từ metyl−α−furoat và các tác nhân cần thiết khác.

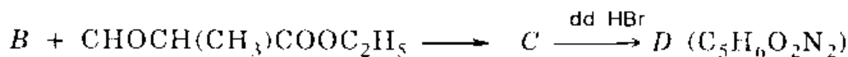
12.15. Viết công thức cấu trúc và gọi tên các hợp chất từ *A* đến *D* trong các phản ứng sau:



a) Ure + $CHOCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5O^-} A$

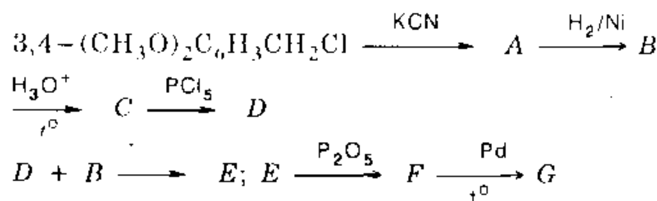


b) $NH_2CSNH_2 + CH_3I \xrightarrow{-HI} B$



$B + CHOCH(CH_3)COOC_2H_5 \longrightarrow C \xrightarrow{dd\ HBr} D\ (C_5H_6O_2N_2)$

12.16. a) Hãy đề nghị công thức cấu trúc của các chất từ *A* đến *G* trong dãy tổng hợp papaverin, $C_{20}H_{21}O_4N$ (*G*)



$$3,4-(CH_3O)_2C_6H_3CH_2Cl \xrightarrow{KCN} A \xrightarrow{H_2/Ni} B$$

$$\xrightarrow[t^o]{H_3O^+} C \xrightarrow{PCl_5} D$$

$$D + B \longrightarrow E;\ E \xrightarrow{P_2O_5} F \xrightarrow[t^o]{Pd} G$$

b) Trong papaverin có dị vòng nào ?

13. HỢP CHẤT TẠP CHỨC

13.1. Hãy cho biết các bước chuyển hóa vanilin thành *rax.*−3,4−đihiđroxiphenylalanin.

13.2. Hãy điều chế:

a) Methionin từ acrolein;

b) Axit glutamic qua bước tổng hợp este của axit phtalimit malonic.

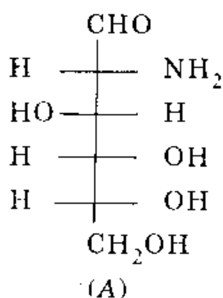
13.3. Viết công thức cấu trúc của hai lacton vòng 6 cạnh với cùng một kích thước vòng, được hình thành từ axit glucaric (axit anđaric của glucozơ)

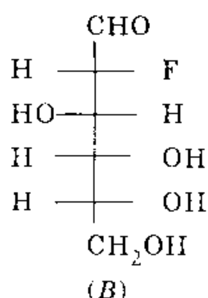
13.4 Mỗi lacton ở bài trên được khử thành axit anđonic, lacton của axit này khi tương tác với Na/Hg và CO_2 sẽ cho anđohexozơ. Hãy cho biết cấu trúc và chỉ rõ phả hệ của mỗi anđohexozơ.

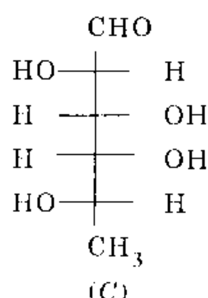
13.5. a) *L*−anđozơ nào sẽ cho cùng một axit anđaric như là *D*−manozơ ?

b) Axit anđaric của *D*− và *L*−mannozơ có quan hệ với nhau như thế nào?

13.6. Gọi tên các gluxit *A*, *B* và *C* trong cấu trúc sau:







13.7. a) Vẽ cấu trúc mạch hở của ba đồng phân 2−xetohexozơ của *D*−fructozơ

b) Đồng phân nào không cho *meso* anditol khi khử?

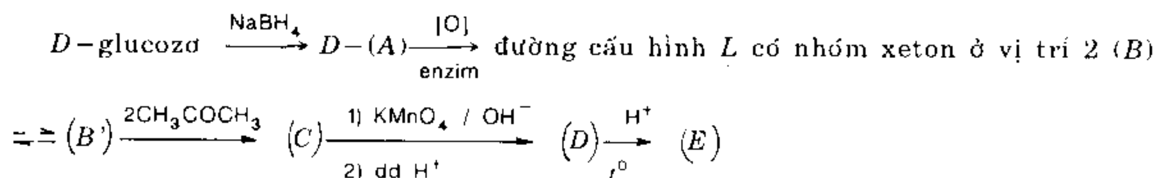
c) Đồng phân nào có cùng ozazon như *D*−galactozơ?

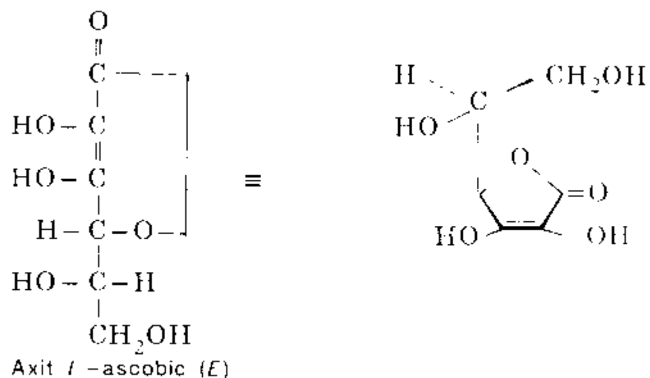
13.8. Các *D*−anđohexozơ nào khi oxi hóa bằng HNO_3 sẽ cho axit *meso*−anđaric.

13.9. Axit *L*−ascobic (vitamin C) là enđiol có cấu trúc *E* như hình vẽ.

a) Hãy giải thích tính axit của axit *L*−ascobic (pK_a = 4,21) và cho biết nguyên tử H nào có tính axit.

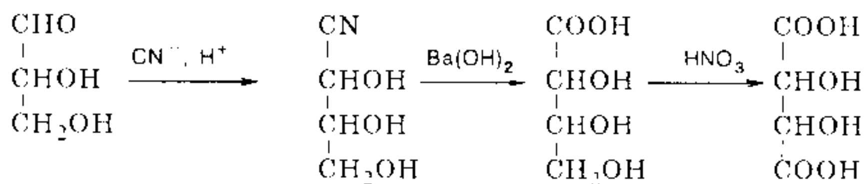
b) Hãy cho biết công thức từ (*A*) đến (*D*) trong dãy tổng hợp axit *L*−ascobic:





Axit *l* –ascobic (*E*)

13.10. Người ta thực hiện dãy chuyển hóa sau:



Hãy cho biết cấu hình của sản phẩm tạo thành nếu đi từ chất đầu là *D*–glixeranđehit.

14. BÀI TẬP LIÊN QUAN ĐẾN NHIỀU CHƯƠNG

14.1. Hãy đề nghị một quy trình hóa học thích hợp để phân tách các hợp chất của mỗi hỗn hợp sau:

a) Butyl axetoaxetat, hexanamit, tributylamin, axit octanoic;

b) Octanol, 1−nitrobutan, octanon−2, butyl hidro malonat.

14.2. Hãy đề nghị một phương pháp để phân tách các hỗn hợp dưới đây:

a) Hexan, metanol, axit hexanoic, heptanal;

b) Hexanon−2, hexanon−3, axit fomic, axit trietylaxetic.

14.3. Trình bày phương pháp tách hỗn hợp phenol, anilin, axit axetic và nitrobenzen.

14.4. Hãy vẽ sơ đồ tách và thu hồi với hiệu suất hầu như toàn lượng hỗn hợp các chất không tan trong nước: benzanđehit, *N,N*−dimetylanilin, clobenzen, *p*−crezol và axit benzoic.

14.5. Hãy hoàn thiện và cân bằng các phương trình phản ứng sau:

a) $(CH_3)_2CO$ + $CH_3CHBrCOOC_2H_5$ + Zn

b) Pentaerithritol + HNO_3 + H_2SO_4

c) Xiclohexađien−1,3 + HCOOOH

d) CH_3NO_2 + HCHO + OH^-

e) $CH_3CH_2COCH_3$ + HNO_2

f) Axit 3−brombutiric + NaOH

g) $CH_3CH_2COCOOH$ + H_2SO_4 + nhiệt

h) Axit α−hiđroxi isobutiric + nhiệt + H_2SO_4

14.6. Cho phép sử dụng các hóa chất cần thiết, hãy viết sơ đồ phản ứng thực hiện các chuyển hóa sau:

a) Axit sucxinic thành axit ađipic;

b) Axit ađipic thành axit sucxinic;

c) Axit axetic thành axit glicolic;

d) Axeton thành $CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$;

e) Axit sucxinic thành γ−butirolacton;

f) Etilenoxit thành acrilonitrin;

g) CH_3CHO thành axit β−hiđroxibutiric;

h) $CH_2{=}CHCHO$ thành tetrametilenđiamin;

i) $CH_2{=}CHCN$ thành γ−nitrobutironitrin;

j) $CH_2{=}CHCN$ thành β,β−điaxetylbutironitrin;

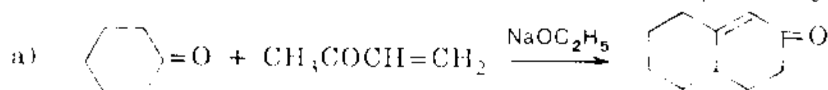
k) Este malonic thành axit α,α'−dietylsucxinic;

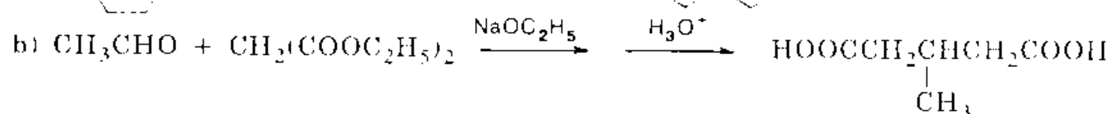
l) Etylbutyrat và etyloxalat thành $CH_3CH_2CH_2COCOOH$;

m) Axeton thành $CH_3COCH=CH_2$;

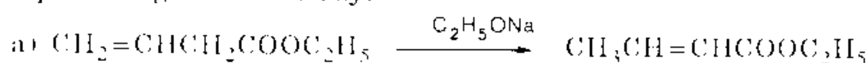
n) Xiclohexanol thành $HOOC-(CH=CH)_2-COOH$.

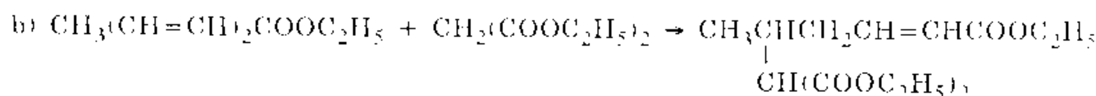
14.7. Đối với mỗi phản ứng dưới đây các sản phẩm được coi là một sự phối hợp của các phản ứng ngưng tụ andol và Claisen và các phản ứng cộng ái nhân. Hãy viết các phản ứng cần thiết để hình thành các sản phẩm này:



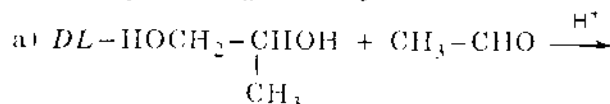


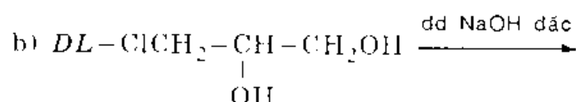
14.8. Hãy đề nghị một cơ chế để giải thích sự hình thành các sản phẩm trong mỗi phản ứng viết dưới đây:

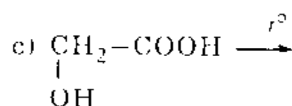


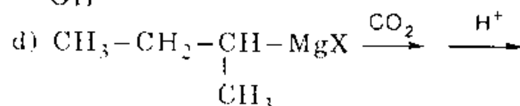


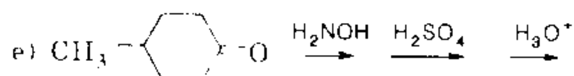
14.9. Hãy biểu diễn cấu tạo của tất cả các đồng phân lập thể có thể tạo thành trong mỗi phản ứng sau đây:











14.10. Viết sơ đồ phản ứng của các phương pháp quan trọng nhất để đưa vào nhân benzen các nhóm thế sau đây: CH_3, NO_2, NH_2, SO_3H, OH, Cl, I, CN, CHO, $COCH_3$, COOH. Bằng cách nào có thể loại các nhóm đó ra khỏi nhân (thế bằng nguyên tử hidro).

14.11. Hãy cho biết những sản phẩm chính của các phản ứng sau:

a) Nitro hóa dimetylete của rezoexin;

b) Monobrom hóa $p-CH_3CONHC_6H_4OCOCH_3$;

c) Sunfo hóa $p-$metylaxetophenon;

d) Sunfo hóa $p-CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$;

e) Nitro hóa axit $p-$phenolsunfonic;

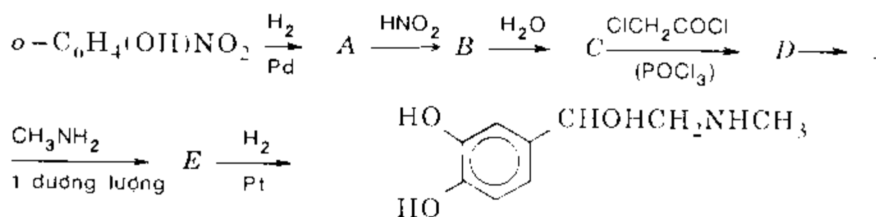
f) Axetyl hóa 1,2,4−trimetylbenzen với xúc tác $AlCl_3$.

g) Nitro hóa $m-$diclobenzen.

h) Axyl hóa dezoxibenzoin $C_6H_5COCH_2C_6H_5$ bằng anhidrit sucxinic theo Friden−Crap.

i) Nitro hóa $C_6H_5CH_2N^+(CH_3)_3NO_3^-$

14.12. Viết công thức các hợp chất trung gian trong quá trình tổng hợp adrenalin:



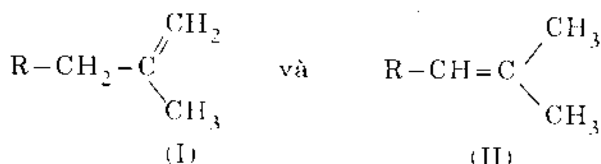
14.13. Hợp chất A ($C_5H_{10}O_3$) tan dễ trong bazơ loãng,có tính quang hoạt; khi đun ở nhiệt độ cao thu được chất B ($C_5H_8O_2$) không còn tính quang hoạt nhưng vẫn còn làm đỏ giấy quỳ xanh. Sự ozon phân chất B cho etanal và axit 2−fomylaxetic. A bị oxi hóa bằng axit cromic cho ta chất C, chất này cho 2,4−dinitrophenylhiđrazon và phản ứng halofom. Viết công thức khai triển của A, B, C.

14.14. Công thức phẳng 1−metyl−3−clo−4−isopropyl xiclohexan ứng với hai hợp chất: mentyl clorua trong đó các nhóm thế chiếm vị trí e và neomentyl clorua trong đó clo chiếm vị trí a. Hãy cho biết đồng phân nào có khả năng tách $E2$ dễ hơn, các sản phẩm nào được tạo thành và tỉ lệ giữa chúng ?

14.15. a) Từ axit 4−hiđroxivaleric và hợp chất cơ magie tùy ý chọn, hãy điều chế 2−metylhexanđiol−2,5, biết rằng hợp chất đầu khi đun nóng sẽ chuyển thành chất A có các đặc trưng sau: phân tử khối 100, trong phổ hồng ngoại vạch $\nu_{C=O}$ dịch chuyển từ 1730 cm^{-1} đến 1780 cm^{-1}.

b) Cũng bằng phương pháp trên, hãy điều chế 2−metylhexanđiol−2,5 từ axit 3−hiđroxivaleric, biết rằng khi đun axit này trong môi trường axit sẽ thu được hai chất B và C. Trong vùng dao động hóa trị $\nu_{C=O}$ và $\nu_{C=C}$ các chất này có vạch hấp thụ tương ứng ở 1705 và 1620 cm^{-1} và ở 1730 và 1650 cm^{-1}. Khi chưng cất chất C chuyển thành chất A. Hãy viết các phương trình phản ứng.

14.16. Dehiđrobrom hóa hợp chất $RCH_2CBr(CH_3)_2$ trong dung dịch kiềm mạnh và dung môi ít phân cực xảy ra theo sự tách loại $E2$ sẽ thu được hai sản phẩm:



a) Nếu tác nhân nucleophin là kali etylat thì tỉ lệ I/II = ρ thay đổi như sau:

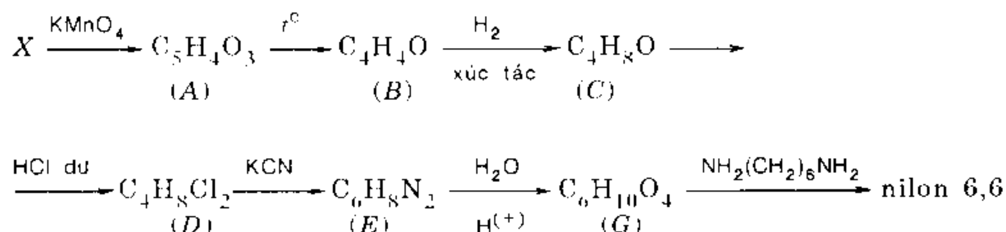
R	CH_3	C_3H_7	*tert*$-C_4H_9$	*neo*$-C_5H_{11}$
ρ	0,43	1	1,17	6,10

Hãy giải thích kết quả trên và từ đó hãy xác định ảnh hưởng không gian của nhóm thế đến sự định hướng của phản ứng dehiđrobrom hóa.

b) ρ sẽ thay đổi như thế nào nếu dùng kali *tert*$-$butylat. Hãy xác định ảnh hưởng không gian của bazơ.

c) Với R là CH_3 và thay một nhóm metyl trong hợp chất trên bằng nhóm $n-C_3H_7$ ta được hợp chất *B*. Nếu cấu hình của *B* là R thì cấu hình của sản phẩm tách là gì ? Gọi tên.

14.17. Hợp chất hữu cơ *X* có công thức $C_5H_4O_2$ phản ứng với thuốc thử Sip và với phenylhiđrazin. Người ta thực hiện một loạt phản ứng chuyển hóa như sau:



$$X \xrightarrow{KMnO_4} \underset{(A)}{C_5H_4O_3} \xrightarrow{t^o} \underset{(B)}{C_4H_4O} \xrightarrow[\text{xúc tác}]{H_2} \underset{(C)}{C_4H_8O} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{\text{HCl dư}} \underset{(D)}{C_4H_8Cl_2} \xrightarrow{KCN} \underset{(E)}{C_6H_8N_2} \xrightarrow[H^{(+)}]{H_2O} \underset{(G)}{C_6H_{10}O_4} \xrightarrow{NH_2(CH_2)_6NH_2} \text{nilon 6,6}$$

A tan được trong dung dịch $NaHCO_3$, *C* tan được trong H_2SO_4 đặc, lạnh; không làm mất màu dung dịch $KMnO_4$, trên phổ hồng ngoại không có cực đại ở vùng 3200$-$3600 cm^{-1}. Hãy xác định cấu tạo của *X* và các sản phẩm từ *A* đến *G*.

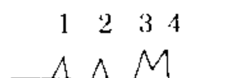
14.18. Hợp chất etilenic khi ozon phân cho metyletylxeton. Khi cộng hợp brom vào hợp chất này chỉ thu được một sản phẩm không quang hoạt.

a) Cho biết cấu tạo của anken ban đầu, nếu biết rằng phản ứng thứ hai xảy ra theo kiểu cộng hợp *trans*.

b) Tiến hành cộng hợp brom khi có mặt NaI trong metanol. Khi ấy người ta thấy rằng: $-$ động học của phản ứng cộng hợp là bậc hai và tuân theo phương trình $v = k$[anken][Br_2]. $-$ sản phẩm phản ứng không phải là một mà là ba. Hãy kết luận về cơ chế của phản ứng này, các sản phẩm nhận được và khả năng tạo thành các sản phẩm ấy.

c) Nếu brom và NaI hòa tan trong dung môi rất phân cực thì động học tương ứng với phản ứng bậc ba: $v = k$[anken][Br_2]^2. Hãy viết cơ chế phản ứng cộng hợp trong trường hợp này nếu biết rằng ion Br_3^- tham gia phản ứng.

14.19. a) Khi chế hóa hỗn hợp đẳng phân tử của đồng phân lập thể 2,3$-$đibrom$-$3$-$metylpentan với kẽm người ta nhận được hỗn hợp mà trên sắc kí đồ của sắc kí khí lỏng có các pic sau:



Các pic *3* và *4* ứng với hỗn hợp bromua ban đầu. Khi tiến hành cất hỗn hợp sản phẩm người ta thu được phân đoạn chứa sản phẩm ứng với pic *1* và *2*, phổ hồng

ngoại của phân đoạn này có một vạch yếu ở 1670 cm^{-1} ứng với dao động $\nu_{C=C}$. Hãy cho biết đó là các chất gì và cơ chế phản ứng tạo thành các chất ấy (dùng công thức Niumen).

b) Sẽ nhận được sản phẩm nào bằng phản ứng tương tự như trên nếu xuất phát từ 2,4−đibrom−4−metylpentan ?

14.20. Butin−2 trong một phản ứng được khử bằng $LiAlH_4$, còn trong phản ứng khác được khử bằng hiđro với xúc tác $Pd/CaCO_3$. Người ta nhận được hai đồng phân lập thể là các hợp chất không no *A* và *B*.

a) Các hợp chất *A* và *B* được chế hóa riêng biệt bằng axit mạnh, chịu các chuyển hóa sau: đồng phân hóa vị trí, đồng phân hóa không gian, polime hóa. Hãy cho biết cấu tạo của các hợp chất *A* và *B* và viết cơ chế của các chuyển hóa ấy.

b) Sự đồng phân hóa buten−2 thành buten−1 là thuận nghịch và chỉ xảy ra với tốc độ nhỏ. Làm thế nào để chuyển buten−1 thành buten−2 hoàn toàn và không thuận nghịch. Buten−2 khi ấy sẽ là đồng phân lập thể loại nào ?

c) Hãy đề nghị một phương pháp hóa học cho phép chuyển *A* thành *B* và *B* thành *A*. Trong cả hai trường hợp, đầu tiên hình thành hợp chất trung gian có thể tách ra được. Người ta cũng biết rằng sự thế trực tiếp halogen ở nối đôi bằng hiđro có thể thực hiện nhờ natri trong amoniac lỏng và kèm theo sự thay đổi cấu hình.

14.21. Khi chế hóa 1−clo−2,3−đimetylpenten−2 bằng dung dịch 50% axeton trong nước người ta nhận được hỗn hợp các đồng phân lập thể ứng với hai ancol có cấu tạo khác nhau. Cho hỗn hợp này phản ứng với Br_2 trong CCl_4 thì được hai sản phẩm khác nhau, mỗi sản phẩm có bốn đồng phân.

a) Cho biết cơ chế tạo thành các ancol.

b) Cho biết các sản phẩm cuối cùng. Hãy dẫn ra các cấu hình có thể của các đồng phân và biểu diễn bằng công thức Niumen, và viết cơ chế tạo thành các sản phẩm cuối.

14.22. Hợp chất hữu cơ $A(C_5H_8O_2)$ tồn tại ở hai dạng đồng phân lập thể, cả hai dạng đó đều không có tính quang hoạt. Hiđro hóa *A* người ta được hợp chất *B* có công thức $C_5H_{10}O_2$, có thể tách *B* thành hai đối quang của nhau.

a) Viết công thức cấu tạo của *A* (hai dạng) biết rằng *A* tác dụng được với $NaHCO_3$ giải phóng CO_2.

b) Cho mỗi dạng của *A* tác dụng với brom. Hãy viết công thức Fisơ, công thức phối cảnh và công thức Niumen của sản phẩm sinh ra trong mỗi trường hợp.

c) Nêu một phương pháp tổng hợp chất *B* xuất phát từ dẫn xuất halogen và các hóa chất cần thiết khác.

14.23. Hợp chất hữu cơ (A) $C_7H_{16}O$ có tính quang hoạt, tác dụng với CH_3MgCl cho một chất khí, tác dụng với H_2SO_4 đun nóng cho hiđrocacbon *B*. Phản ứng ozon phân *B* cho chất *(C)* C_3H_6O và *(D)* C_4H_8O. Biết rằng *C* cho phản ứng halofom, nhưng *D* không cho phản ứng này. Viết công thức khai triển và gọi tên các chất từ *A* đến *D*.

14.24. a) Clo hóa toluen với tia tử ngoại thu được dẫn xuất dihalogen *A*. Thủy phân *A* trong môi trường kiềm loãng được *B*. Viết phương trình phản ứng và gọi tên *A*, *B*.

b) Cho benzyl magie bromua tác dụng với *B* và thủy phân bằng axit loãng thu được *C*. Viết công thức và gọi tên *C*.

c) Cho biết các sản phẩm tạo thành khi:

– Oxi hóa nhẹ *C* với CrO_3

– Oxi hóa mạnh *C* với $KMnO_4$ đậm đặc

– Loại nước *C* với H_2SO_4 loãng.

14.25. a) Để xác định công thức khai triển của hợp chất thơm(*A*)$C_9H_{10}O$ người ta thực hiện các phản ứng sau:

1. Oxi hóa mạnh chất *A* với $KMnO_4$ đậm đặc thu được hai axit $C_7H_6O_2$ và $C_2H_4O_2$.

2. Cho *A* phản ứng với metyl magie bromua rồi thủy phân sẽ thu được ancol bậc 3 có 1C*.

Viết công thức cấu tạo và gọi tên *A*.

b) Cho *A* tác dụng với CH_3I dư trong môi trường bazơ mạnh $NaNH_2$ người ta cô lập được (*B*) $C_{11}H_{14}O$. Viết công thức và gọi tên chất *B*.

c) Chất *B* tác dụng với $(CH_3)_3CMgCl$ rồi thủy phân không thu được ancol tương ứng mà được ancol (*C*)$C_{11}H_{16}O$. Hãy giải thích ?

14.26. a) Hợp chất hữu cơ *A* có công thức nguyên $C_8H_{16}O$ cho phản ứng halofom nhưng không cho phản ứng cộng với H_2. Hãy cho biết chức hóa học của *A*.

b) Biết rằng *A* chỉ có 1 nguyên tử C*, hai nhóm CH_3, không có đồng phân hình học loại xiclan và có vòng 5. Viết công thức khai triển của *A*.

c) Loại nước *A* khi có mặt H_2SO_4 đun nóng người ta nhận được 1,2–dimetyl-xiclohexen. Hãy đề nghị cơ chế phản ứng loại nước của *A*.

d) Hãy xác định sản phẩm chính tạo thành khi loại nước đồng phân của *A* là 2,2–dimetylxiclohexanol (*B*).

14.27. a) Khi cho etyl magie iodua tác dụng với *A* có công thức C_3H_6O thì thu được hỗn hợp hai chất *B* và *C* có công thức $C_5H_{12}O$ sau khi trung hòa môi trường phản ứng. *A* không cho phản ứng đặc trưng của andehit và xeton. Viết công thức khai triển của *A*, *B*, *C*; trong hai sản phẩm *B* và *C*, chất nào được tạo thành nhiều nhất?

b) Oxi hóa chất chính sinh ra từ phản ứng trên bằng CrO_3 thì thu được chất *D*. *D* có phản ứng với 2,4–dinitrophenylhidrazin. Viết công thức khai triển của *D*.

c) Cho *D* phản ứng với brom trong môi trường kiềm và sau khi trung hòa thì được chất *E*, chất này tan dễ trong bazơ. Viết công thức khai triển của *E*.

d) Hãy điều chế *E* từ propilen và các hóa chất cần thiết khác.

14.28. a) Hợp chất (*A*)$C_5H_8O_3$ cho kết tủa với 2,4–dinitrophenylhidrazin và tan dễ trong bazơ loãng. Viết các đồng phân và gọi tên.

b) *A* cho phản ứng iođofom, hãy cho biết công thức khai triển nào phù hợp với nhận xét thực nghiệm ấy.

c) *A* không dễ mất CO_2 khi đun nóng, hãy cho biết công thức đúng của *A*.

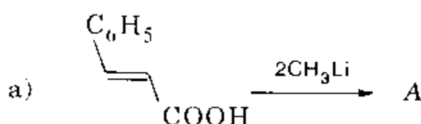
14.29. Hãy phân biệt:

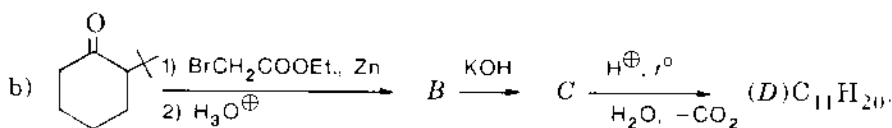
a) Axit propionic và metylaxetat;

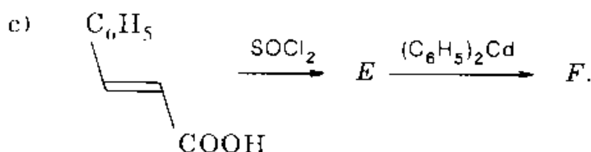
b) Axetyl bromua và brombenzen

c) Axit isobutiric và butanon–2.

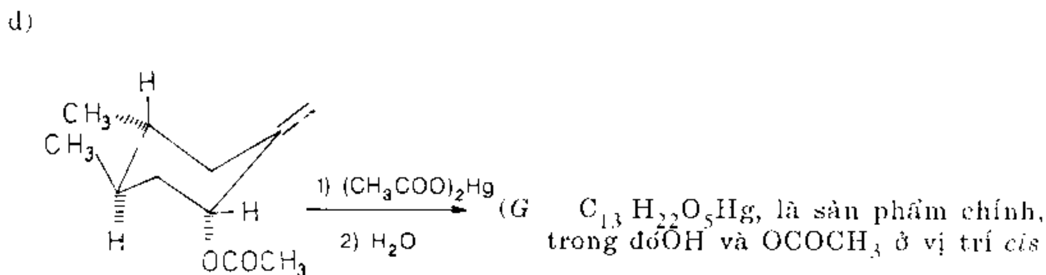
14.30. Hoàn thành các phản ứng sau đây và chỉ rõ cơ chế :

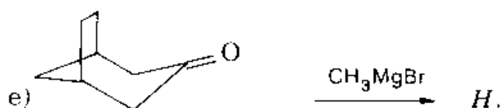
a) 

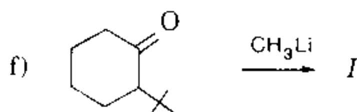
b) 

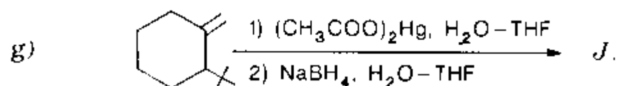
c) 

d)

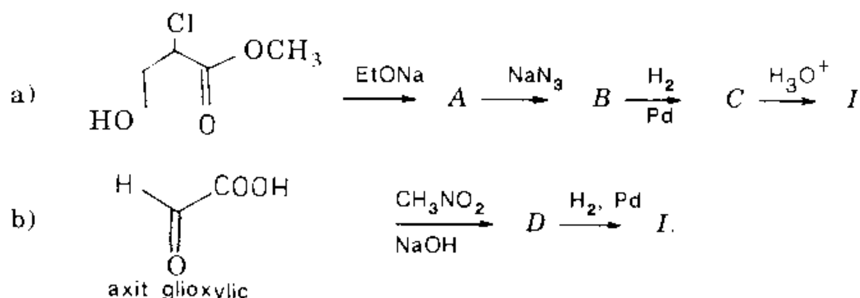


e) 

f) 

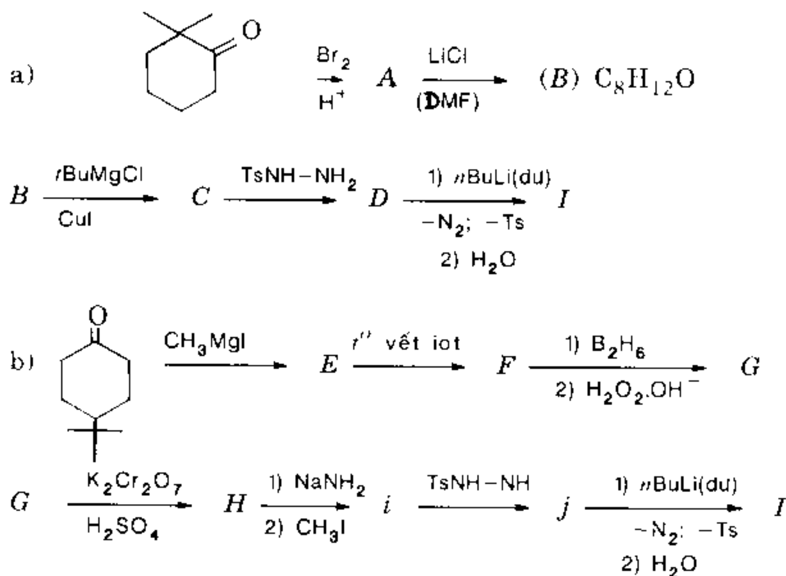
g) 

14.31. Tổng hợp (*DL*) isoserin *I* $(C_3H_7NO_3)$ bằng hai phương pháp khác nhau:

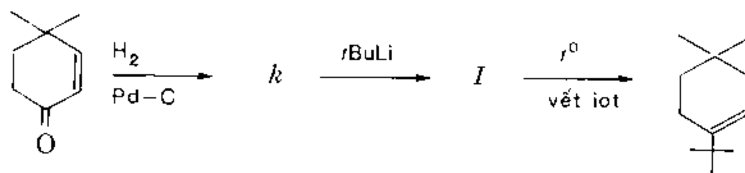


Hãy giải thích hai phương pháp tổng hợp này.

14.32. Hoàn chỉnh các phản ứng tổng hợp hiđrocacbon vòng no $C_{12}H_{22}(I)$ bằng hai phương pháp sau:

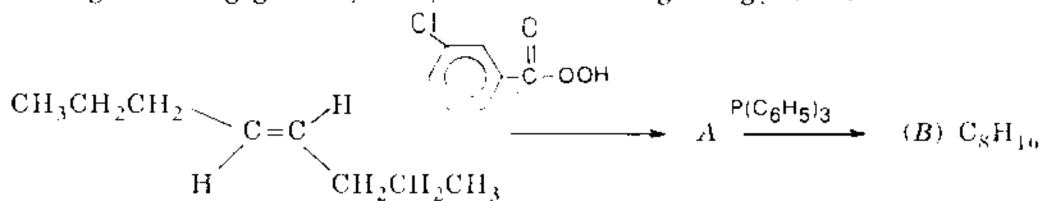


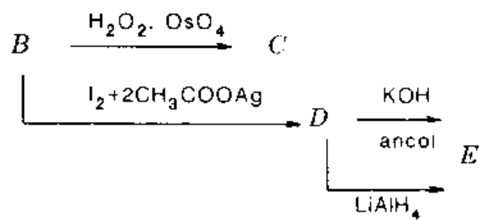
Một đồng phân của *I* cũng được điều chế như sau:



14.33. Hoàn chỉnh và cho biết cấu hình của mỗi một sản phẩm. Cho biết cơ chế

phản ứng của từng giai đoạn được biểu diễn bằng các gạch dài.





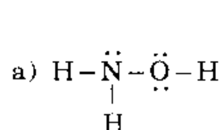
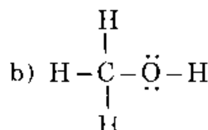
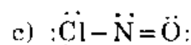
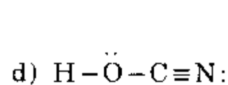
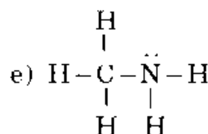
C và *E* là các đồng phân lập thể.

Phần ba

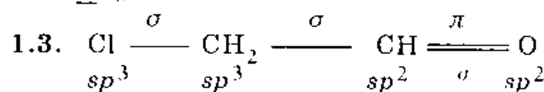
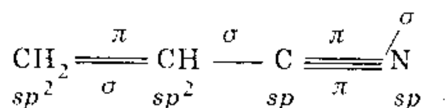
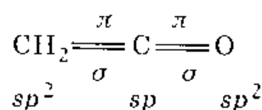
BÀI GIẢI

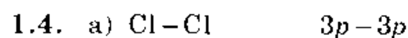
1. ĐẠI CƯƠNG

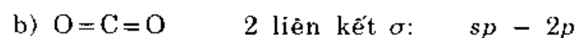
1.1. Trong công thức cấu trúc Liuyt, nét gạch ngang biểu diễn cặp đôi electron dùng chung, còn electron không chia xẻ như sau:

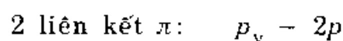






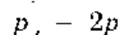
1.2. BF_3

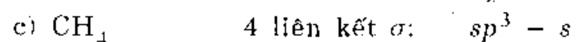
1.3.




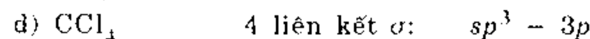

1.4. a) Cl–Cl $3p-3p$


b) O=C=O 2 liên kết σ: $sp - 2p$

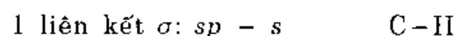

2 liên kết π: $p_y - 2p$

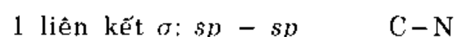

$p_z - 2p$


c) CH_4 4 liên kết σ: $sp^3 - s$

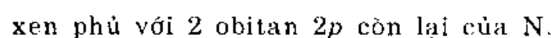

d) CCl_4 4 liên kết σ: $sp^3 - 3p$

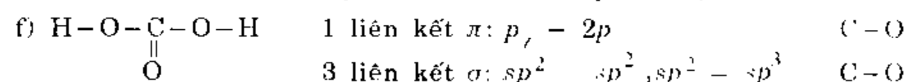

e) HCN H–C≡N

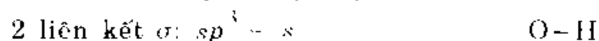

1 liên kết σ: $sp - s$ C–H

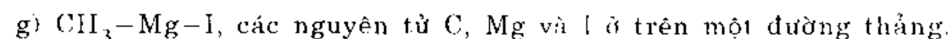

1 liên kết σ: $sp - sp$ C–N

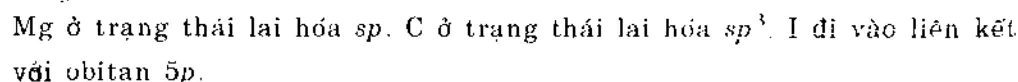

2 liên kết π: 2 obitan p còn lại của C


xen phủ với 2 obitan $2p$ còn lại của N.


f) H–O–C(=O)–O–H 1 liên kết π: $p_z - 2p$ C–O
3 liên kết σ: $sp^2 - sp^2$, $sp^2 - sp^3$ C–O

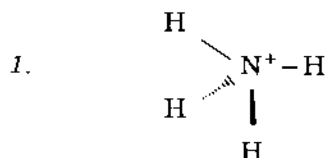

2 liên kết σ: $sp^3 - s$ O–H


g) CH_3–Mg–I, các nguyên tử C, Mg và I ở trên một đường thẳng.

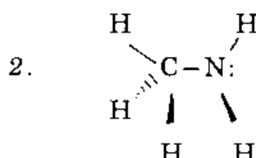

Mg ở trạng thái lai hóa sp. C ở trạng thái lai hóa sp^3. I đi vào liên kết với obitan $5p$.

h) N_2O_4, nitơ và oxi đều ở trạng thái lai hóa sp^2.

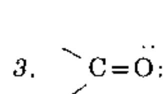
1.5. a)

1. 

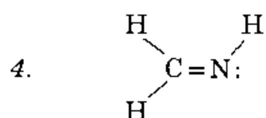
4 liên kết σ, sp^3

2. 

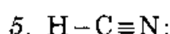
C, 4 liên kết σ, sp^3
N, 3 liên kết σ và một đôi electron, sp^3

3. 

3 liên kết σ, sp^2

4. 

C, 3 liên kết σ, sp^2
N, 2 liên kết σ, một đôi electron, sp^2

5. 

C, 2 liên kết σ, sp
N, 1 liên kết σ, một đôi electron, sp

b) *1.* Tứ diện, góc liên kết 109,5°

2. C tứ diện liên kết với N hình tháp cho phân tử không phẳng. Các liên kết trên N có dạng hình tháp vì cặp đôi electron độc thân thay thế một trong bốn liên kết của tứ diện. Hình tháp và tứ diện có dạng tương tự nhau, chỉ khác ở chỗ là trong hình tháp nguyên tử trung tâm đáng lẽ phải ở tâm của tứ diện thì trong trường hợp này lại ở góc. Tất cả các góc liên kết vào khoảng 109°.

3. $CH_2=O$ là một phân tử tam giác phẳng, liên kết π được tạo thành bởi sự xen phủ bên của obitan nguyên tử p_z của C và O và các góc liên kết 120°.

4. Cả hai nguyên tử C và N đều có dạng tam giác và kết hợp qua các liên kết σ sp^2 tạo nên phân tử đồng phẳng với các góc 120°. Obitan nguyên tử p còn lại ở cacbon và nitơ xen phủ với nhau tạo thành liên kết π.

5. Dạng phân tử luôn luôn bị ức chế bởi trạng thái lai hóa các nguyên tử trung tâm, trong trường hợp này là nguyên tử C và không bao giờ là N ở cuối mạch. Các obitan lai hóa sp của C là diagonal và HCN là phân tử thẳng.

1.6. a) sp^3; d) sp^2; g) p;
b) sp^2; e) sp^2 và sp; h) sp^3;
c) sp; f) sp^3; i) sp và sp.

1.7. a) Do obitan liên kết σ giữa C–C có tính đối xứng trục.

b); c) Do tỉ lệ obitan s trong obitan lai hóa của axetilen > etilen > etan.

1.8. a) $C_6H_6O_2$ b) $C_{11}H_8O_3$

1.9. Công thức nguyên là $C_6H_{12}O$.

1.10. CH_3OH – lực liên kết hiđro

$CH_3CH_2CH_2CH_3$ – lực Van de Van

1.11. a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ có nhiệt độ sôi cao nhất

d) $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$ có nhiệt độ sôi thấp nhất

1.12. Cl và NO_2 là những nhóm thế hút electron, gây ảnh hưởng cảm ứng, làm cho H ở nhóm O–H dễ bị tách ra dưới dạng proton.

1.13. $CH_3SO_2CH_2COOH$	(pK_a = 2,36);
CH_3COOH	(pK_a = 4,76);
$(CH_3)_3CCOOH$	(pK_a = 5,05);
phenol	(pK_a = 9,95);
$p-CH_3C_6H_4OH$	(pK_a = 10,19);
etanol	(pK_a = 15,8);
$(C_6H_5)_3CH$	(pK_a ≈ 25).

1.14. a) Do nhóm CN có hiệu ứng $-I$ làm tăng khả năng tách proton → tính axit tăng

b) Do đặc điểm hiệu ứng cảm ứng: tắt nhanh theo chiều dài mạch cacbon

c) Do nhóm CN nằm gần nhóm COOH như axit (I) và nhóm CH_3 thể hiện hiệu ứng $+I$.

1.15. Do nhóm NO_2 thể hiện hiệu ứng $-I$ và $-C$ (hút electron mạnh).

1.16. Do hiệu ứng không gian loại II: hai nhóm NO_2 ở các vị trí 2,6 trong nhân benzen và hai nhóm CH_3 ở nguyên tử nitơ đã gây cản trở không gian làm cho các electron p của N không liên hợp được với các electron π của nhân thơm (trục của electron p không song song với trục của electron π, vi phạm nguyên tắc của hệ liên hợp) nên tính bazơ tăng.

1.17. a) Theo định nghĩa về σ thì:

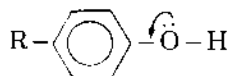
$$\sigma_{p\text{-}NO_2} = \lg \frac{K_a\ (p-NO_2C_6H_4COOH)}{K_a(C_6H_5COOH)}$$

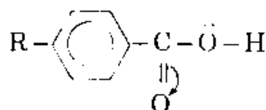
Nhóm NO_2 hút electron mạnh làm tăng tính axit của axit p–nitrobenzoic, nghĩa là $K_a p-NO_2C_6H_4COOH > K_a C_6H_5COOH$

$$\rightarrow \text{ tỉ số } \frac{K_a(p-NO_2C_6H_4COOH)}{K_a(C_6H_5COOH)} > 1 \quad \text{vậy } \sigma_{p\text{-}NO_2} > 0$$

Lập luận tương tự ta có ngay $\sigma_{p-CH_3} < 0$

b) Xét hai phân tử:





Rõ ràng ảnh hưởng của R đến sự phân li của phenol mạnh hơn của axit thơm vì trong phenol R có ảnh hưởng vừa cảm ứng vừa liên hợp, còn trong axit chỉ có cảm ứng mà chiều dài mạch lại kéo dài → ρ phân li của phenol > ρ phân li các axit thơm.

1.18. Lập luận tương tự như phần b) bài 1.17 sẽ thấy ngay:

$$\rho_{n=0} > \rho_{n=1} > \rho_{n=2}.$$

1.19. Dựa vào độ âm điện và khả năng hút, đẩy electron của các nhóm thế ta sắp xếp cho các giá trị σ phù hợp với từng nhóm thế

– Nhóm đẩy electron : mạnh nhất là $N(CH_3)_2$ rồi OCH_3 và CH_3 như vậy:

	σ_p
$N(CH_3)_2$	– 0,7
OCH_3	– 0,27
CH_3	– 0,17

– Nhóm hút electron theo thứ tự sau: O^-, NO_2, Cl tương ứng các giá trị σ_p : 0,82; 0,78 và 0,23.

1.20. Phương trình Tap cho biết ảnh hưởng của các hiệu ứng cảm ứng và không gian lên khả năng phản ứng của hợp chất hữu cơ là:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^*\sigma^* + \delta E^S$$

$\lg k$ – logarit hằng số tốc độ phản ứng nghiên cứu.

$\lg k_0$ – logarit hằng số tốc độ phản ứng chuẩn.

ρ^* – thông số, nói lên sự nhạy cảm của phản ứng đối với hiệu ứng cảm ứng của nhóm thế.

σ^* – hằng số cảm ứng của nhóm thế.

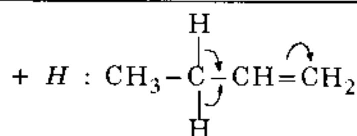
δ – thông số, nói lên sự nhạy cảm của phản ứng đối với hiệu ứng không gian của nhóm thế.

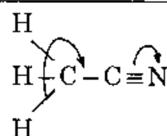
E^S – hằng số không gian của nhóm thế.

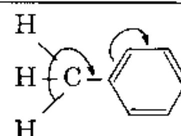
Trong hai phản ứng trên, các hệ số cảm ứng đều dương (2,3 và 0,1) nói lên các phản ứng này nhạy cảm với các nhóm thế hút electron trong đó dãy phản ứng a) nhạy cảm với hiệu ứng cảm ứng hơn là dãy phản ứng b).

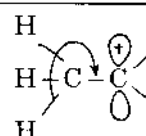
Các hệ số không gian đều có giá trị tuyệt đối lớn (6,2 và 8,5; không cần xét dấu) nói lên phản ứng rất nhạy cảm với sự cản trở không gian của nhóm thế.

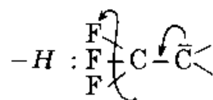
1.21.



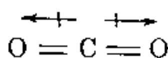




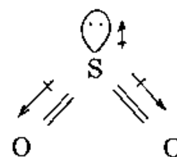




1.22. a) C trong CO_2 là lai hóa *sp* và phân tử thẳng, các momen của liên kết C–O triệt tiêu nhau (hình *a*). S trong SO_2 là lai hóa sp^2 với hai liên kết σ tới O. Góc liên kết O–S–O khoảng 120° và các momen của S–O không triệt tiêu nhau (hình *b*)

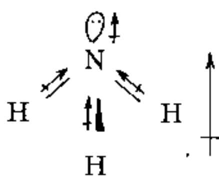


hình *a*

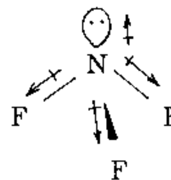


hình *b* momen chung

b)

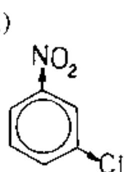


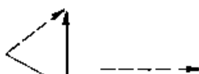
tổng momen cùng hướng



khác hướng

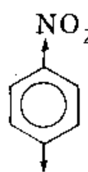
1.23. a)





Tổng momen

(A)

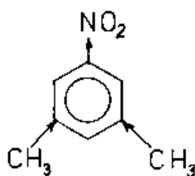


(B)



từ đó $\mu_{(A)} > \mu_{(B)}$
Tìm thấy
$\mu_{(A)} = 3,69 D$; $\mu_{(B)} = 2,78 D$

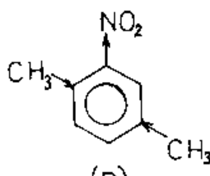
b)



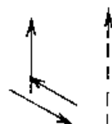
(A)

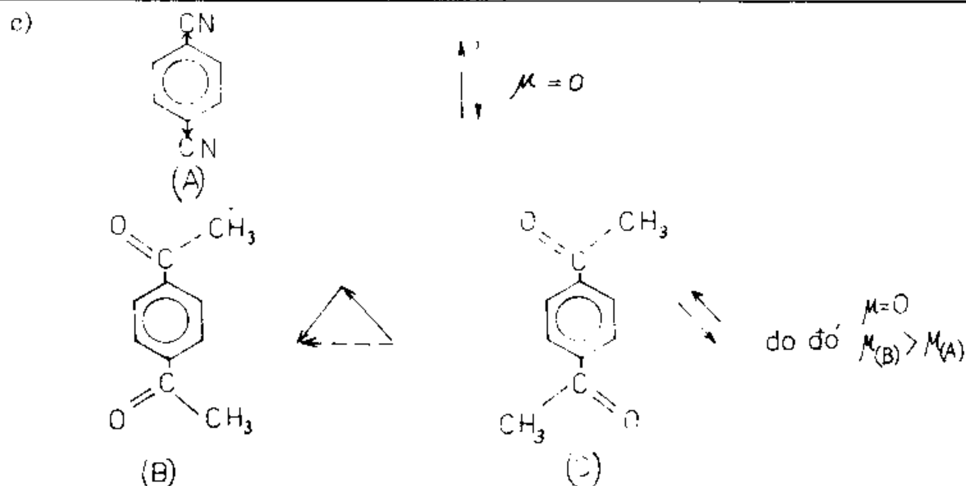


$\mu_{(A)} > \mu_{(B)}$



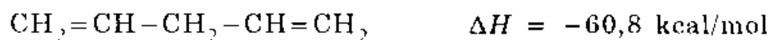
(B)





d) Trong hợp chất đầu các liên kết C–O và C–Cl hầu như hướng về một phía trong khi đó ở hợp chất sau, khác phía nên $\mu_{(A)} > \mu_{(B)}$.

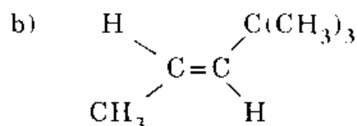
1.24. a) Nhiệt tạo thành tương đối của hai hợp chất đồng phân không no chỉ có thể so sánh được nếu khi hiđro hóa chúng cho cùng một sản phẩm và đo được nhiệt hiđro hóa. Đồng phân ít bền nhất sẽ có nhiệt độ hiđro hóa lớn hơn bởi vì khi ấy nội năng thoát ra nhiều hơn. Vì quá trình phát nhiệt nên nhiệt hiđro hóa có dấu âm.


$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ $\Delta H = -60,8$ kcal/mol

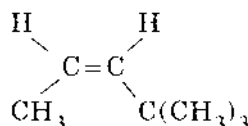

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$ $\Delta H = -54,1$ kcal/mol

Đien liên hợp bền hơn vì vậy sự hiđro hóa khó hơn đồng phân không liên hợp

b)



$\Delta H = -26,5$ kcal/mol



$\Delta H = -30,8$ kcal/mol

cis–anken ít bền hơn đồng phân *trans* do có sức căng không gian là do sự đẩy của hai nhóm có thể tích lớn ở cùng phía với nối đôi. Hiệu số năng lượng của đồng phân *cis* và đồng phân *trans* biến đổi trong khoảng từ 1 kcal/mol đối với buten–2 đến 9,3 kcal/mol đối với 1,2–*ditert*–butyletilen.

1.25. Bốn đồng phân : *cis–cis, cis–trans, trans–cis* và *trans–trans*.

1.26. Khái niệm "cấu tạo" dùng để chỉ thứ tự liên kết các nguyên tử với nhau trong phân tử. Khái niệm "cấu hình" dùng để chỉ sự phân bố không gian của các nguyên tử hay các nhóm nguyên tử xung quanh trung tâm không đối xứng hoặc phần cứng nhắc (nối đôi hoặc vòng no) của phân tử.

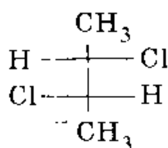
Cấu tạo: *a, c, g*

Cấu hình: *b, d, e, h*

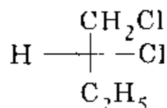
1.27. Sáu đồng phân

1.28. a) Không có đồng phân

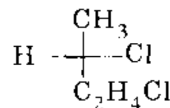
1.29. Chín đồng phân, trong đó có ba đồng phân quang học.



threo – 2,3 diclobutan
(2S – 3S – diclobutan)



(R – 1,2-diclobutan)



(S – 1,3 – diclobutan)

1.30. *1*.

a) $CH_3CH=CH_2$;

b) $CH_3CH_2CH_2Cl$, $CH_3CH(Cl)-CH_3$;

c) $CH_3C\equiv CH$;

d) $CH_3CH_2CH_2OH$, $CH_3CH(OH)-CH_3$;

e) $CH_3CH_2OCH_3$

f) CH_3CH_2CHO

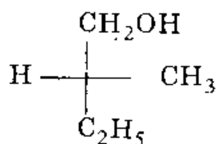
g) $CH_3C(=O)CH_3$

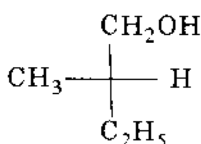
h) $CH_3CH_2C\equiv N$

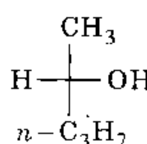
2. a) anken; b) ankyl clorua; c) ankin; d) ancol;
e) ete; f) anđehit; g) xeton; h) nitrin.

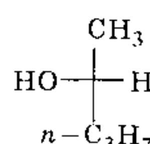
1.31. a) (vòng ba cạnh) H OH ; b) $H-C(=O)-NH_2$; c) (vòng ba cạnh có O) ; d) $CH_2=CH-COOH$

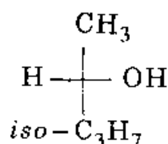
1.32.

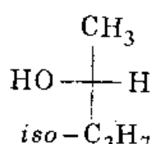




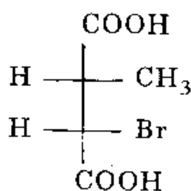




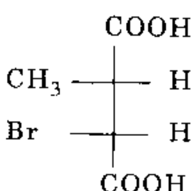




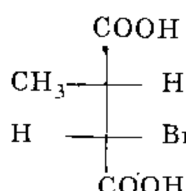
1.33.



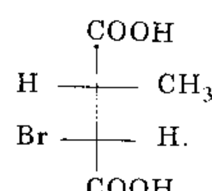
I



II



III



IV

I và II; III và IV là những đối quang;

I đối với III và IV; II đối với III và IV; III đối với I và II;

IV đối với I và II là những đồng phân không đối quang.

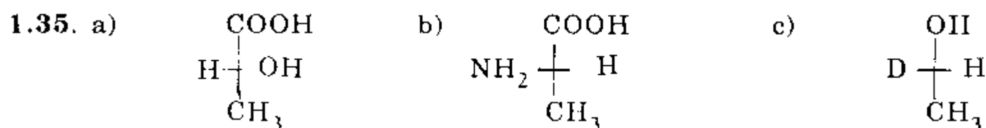
1.34. a) *R*; e) *R*;

b) *S*; f) *R*;

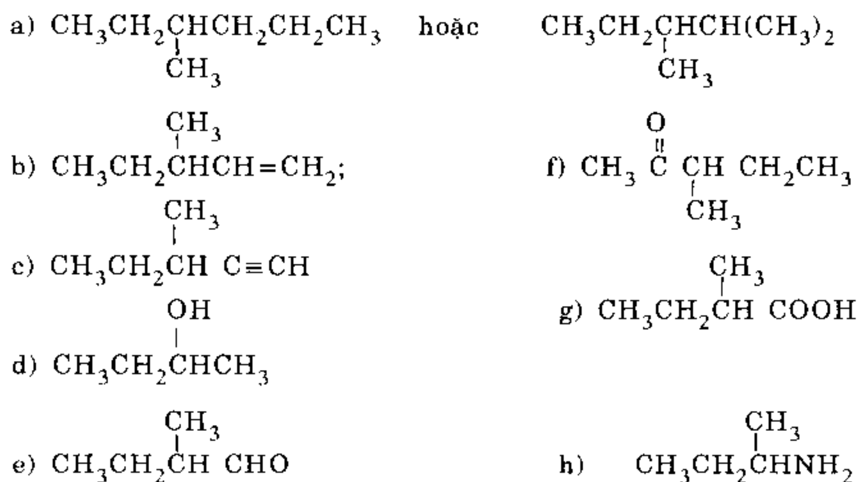
c) *S*; g) (2*S*, 3*S*);

d) *S*; h) (2*S*, 3*R*).

1.35. a) b) c)



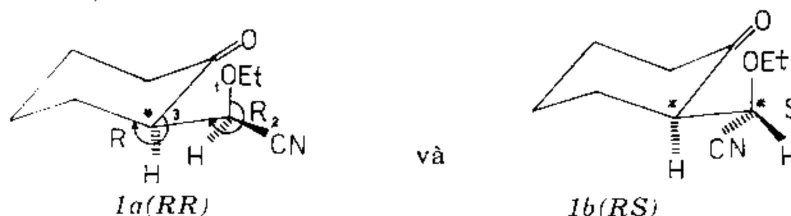
1.36.



1.37. a) *R*; c) *S*;

b) *S*; d) *R*

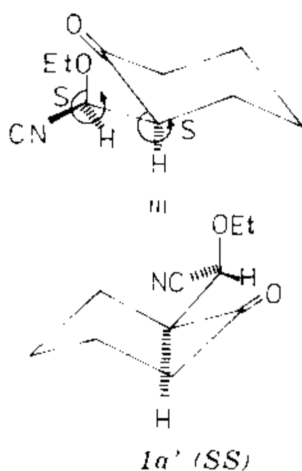
1.38. *1.*



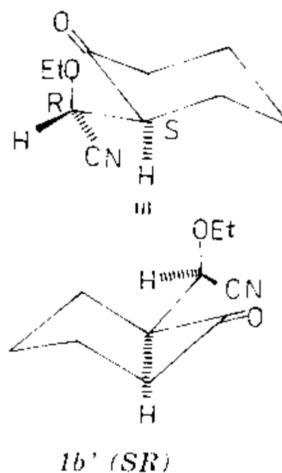
1a(RR) *1b(RS)*

Đây là những đồng phân hình học theo kiểu *erythro-threo*khi sử dụng cấu hình tuyệt đối *1a* là *RR*; *1b* là *RS*, chúng là hai đồng phân lập thể không đối quang (đồng phân *di-a*). Nhưng *1a* và *1b* đều có tính quang hoạt.

Chú ý: Dưới đây dẫn ra các đối quang của những đồng phân lập thể *di-a* nói trên: *1a' (SS)* là đối quang của *1a (RR)* và *1b'(SR)* là đối quang của *1b (RS)*.

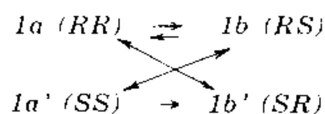


1a' (SS)



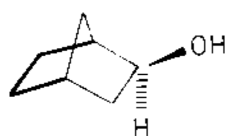
1b' (SR)

Mối quan hệ giữa các đồng phân lập thể *di-a*

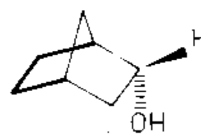


Các hỗn hợp 50–50 của 1*a* – 1 *a'* và 50–50 của 1*b* – 1*b'* là những biến thể *raxemic*.

2.



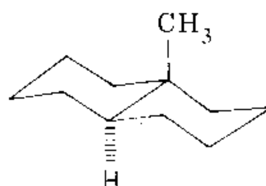
2a,exo



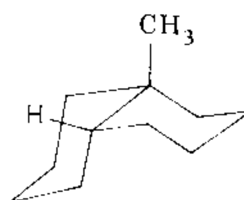
2b, endo

Là đồng phân hình học kiểu *cis–trans* ở dạng bixiclic. Chúng thuộc vào loại các hợp chất vòng có cầu nối.

3



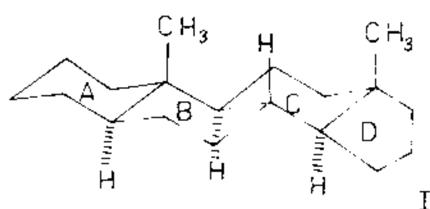
3a, trans

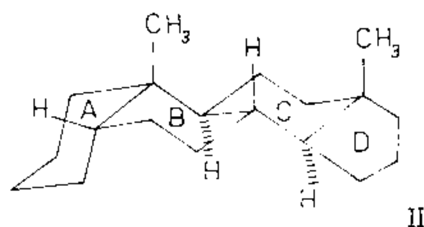


3b,cis

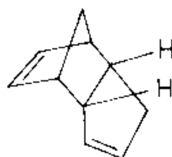
3a và *3b* là các vòng giáp; *3a* là hai vòng giáp nhau *trans*, còn *3b* là hai vòng giáp nhau *cis*.

Tương tự như vậy ở dãy các steroit

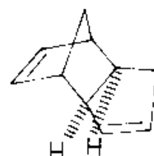




4)

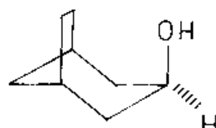


4a, endo

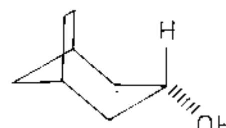


4b, exo

5)

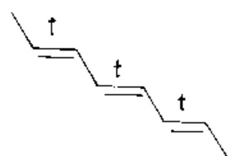


5a, endo

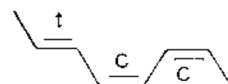


5b, exo

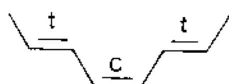
6)



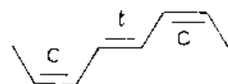
6a



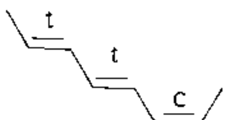
6d



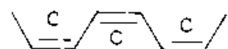
6b



6e



6c



6f

Nếu dùng danh pháp *Z, E* thay cho *cis, trans* thì *6a* là *E, E, E* và *6b* là *E, Z, E* bởi vì ở đây có sự trùng hợp *E* là *trans* và *Z* là *cis*.

1.39. $\Delta G^{0} = -2{,}303RT\,(\log K_{cb})$

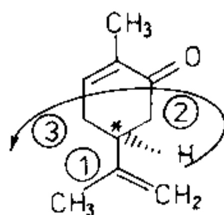
K_{cb} đối với phản ứng clo hóa là $1{,}1 \times 10^{19}$, và $\log K_{cb}$ = 19,04 ở 25°C (khoảng 298K), giá trị RT là $RT = (1{,}987\ \dfrac{\text{cal}}{\text{kenvin.mol}})(298\ \text{kenvin}) = 592$ cal/mol hay 0,592 kcal/mol.

Thay vào ta có:

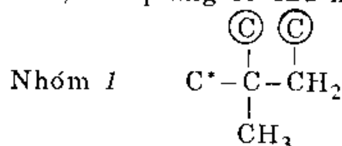
$$\Delta G^0 = (-2,303)(0,592 \text{ kcal/mol})(19,04) = -25,9 \text{ kcal/mol } (-108 \text{ kJ/mol}).$$

Đó là một giá trị âm lớn đối với ΔG^0

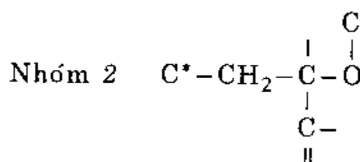
1.40. Nguyên tử cacbon bất đối là một nguyên tử cacbon của vòng được đánh dấu sao trong cấu trúc dưới đây. Mặc dầu có hai nhóm $-CH_2-$ nối với cacbon, nhưng chúng khác nhau, một nhóm là $-CH_2-CO-$, còn nhóm kia là $-CH_2-CH=C$. Xét độ hơn cấp của các nhóm thế, đối quang có cấu hình (*S*):



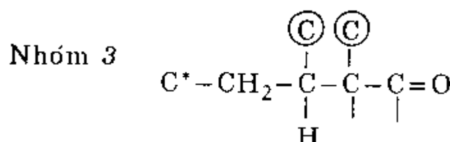
Nhóm *1*



Nhóm *2*



Nhóm *3*

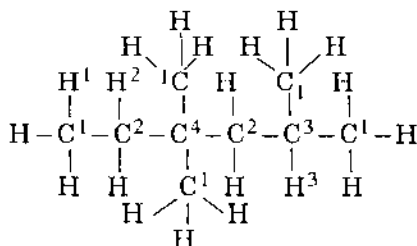


1.41. Chất đối quang làm quay thang chia độ trên phân cực kế ngược chiều kim đồng hồ, do đó chất nghiên cứu phải là (–)–butanol–2. Nồng độ là 6 g trong 40 ml dung dịch =0,15 g/ml, chiều dài của ống đựng chất là 200 mm = 2 dm. Độ quay cực riêng là:

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-4,05^0}{(0,15)(2)} = -\ 13,5^0$$

2. ANKAN

2.1.



Số H liên kết : 3, 2, 1 và 0
Bậc C : 1, 2, 3 và 4

2.2.

a) $(CH_3)_2CH-CH_2-$

b) $CH_3-CH_2-\overset{|}{C}H-CH_3$

c) $(CH_3)_3C-$

d) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2-$

e) $CH_3CH_2\overset{|}{C}(CH_3)_2$

f) $CH_3-CH(CH_3)-CH(Cl)-CH_2CH_2CH_3$

g) $CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$

h) $BrCH_2-CH(CH_3)-CH_2CH_2Br$

i) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2CH_2CH_3$

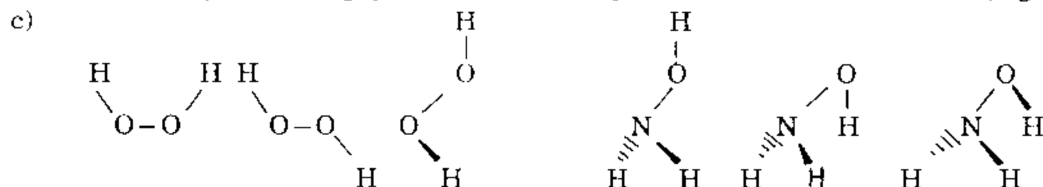
k) $CH_3CH_2CH_2CH(CH(CH_3)_2)CH_2CH_2CH_3$

2.3. *c* là đồng phân; *b* và *d* là chất *a*

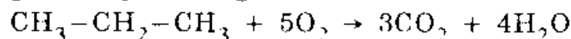
2.4. a) Cần phải có 4 nguyên tử liên tiếp liên kết với nhau chỉ bằng liên kết σ, nghĩa là A – B – C – D

b) CH_3Cl chỉ có 3 nguyên tử liên kết liên tiếp và $CH_2=CH_2$ lại có liên kết π cùng với liên kết σ giữa hai nguyên tử C. Như vậy chỉ có *2* và *3* là có cấu dạng.

c)



2.5. Phương trình phản ứng như sau:



$$CH_3-CH_2-CH_3 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

Sự đứt liên kết đòi hỏi tiêu tốn năng lượng, sự hình thành liên kết giải phóng năng lượng. Như vậy:

Các liên kết bị đứt:

$2C-C(166) + 8H-C\ (796) + 5O=O(595) = +1553$ kcal/mol

Các liên kết được tạo thành:

$6C=O(-1152) + 8\ O-H(-888) = -2040$ kcal/mol

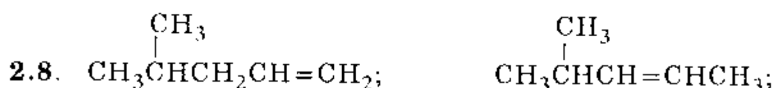
$\Delta H_C^0 = +1553 + (-2040) = -487$ kcal/mol.

2.6. a) $\Delta H = (146 + 104) + [-83 + 2(-99)] = -31$ kcal/mol

b) ΔS âm.

2.7. a) $CH_3-CH=CH_2 + H_2$ với xúc tác Pt, Pd hoặc Ni

b) $CH_3CH_2CH_2Cl$ hoặc $(CH_3)_2CHCl$ với Zn và H^+ hoặc $LiAlH_4$





2.9. a) Có 6 nguyên tử H để hình thành 1−clobutan (*A*) và 4H để hình thành 2−clobutan (*B*). Tỉ lệ của nguyên tử H bậc 1/bậc 2 là 3/2. Lượng tương đối của sản phẩm là:

$$(A) = 3 \times 1 = 3 \text{ và } (B) = 2 \times 3{,}8 = 7{,}6 \text{ hoặc } 3/7{,}6$$

b) Phần trăm (*A*) và (*B*) là:

$$\%A = \frac{3}{10{,}6} \cdot 100\% \approx 28\% \qquad \%B = \frac{7{,}6}{10{,}6} \cdot 100\% \approx 72\%$$

c) Có bốn sản phẩm monoclo hóa khác nhau:

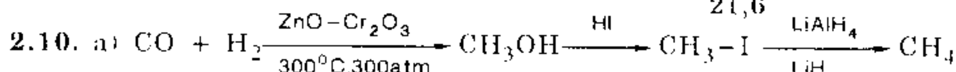
$ClCH_2CH(CH_3)-CH_2CH_3$ (*C*) là kết quả của 6 nguyên tử H bậc 1;

$(CH_3)_2CClCH_2CH_3$ (*D*) −1H bậc 3;

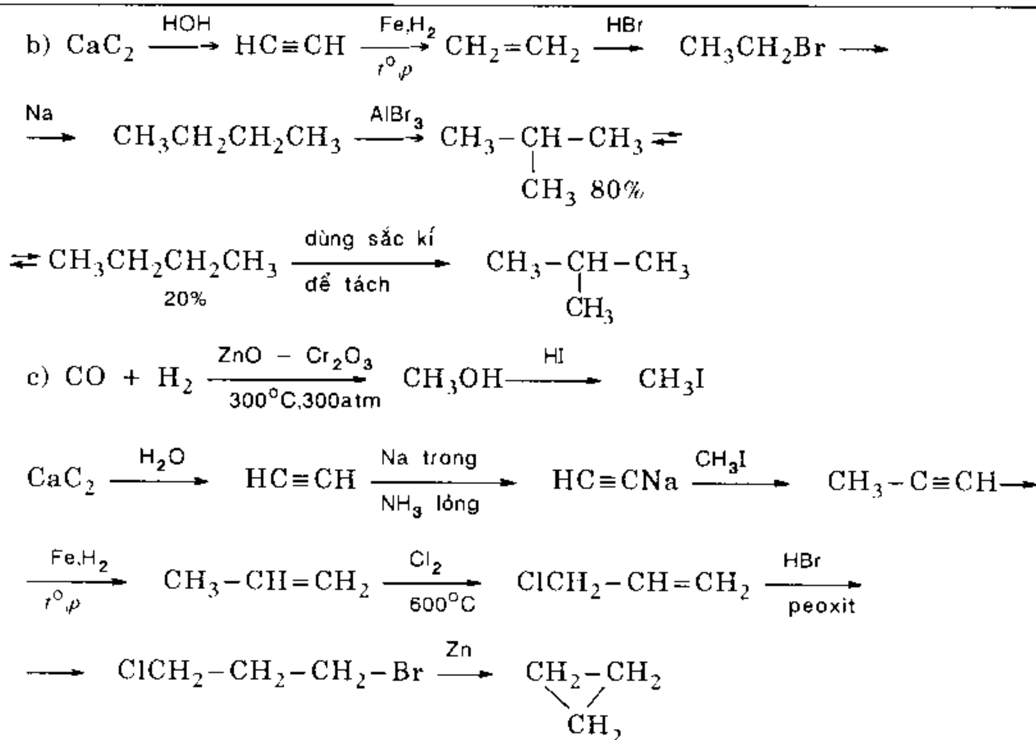
$(CH_3)_2CHCHClCH_3$ (*E*) −2H bậc 2

và $(CH_3)_3CCH_2CH_2Cl$ (*F*) −3 nguyên tử H bậc 1

	Lượng tương đối	Phần trăm
(*C*)	$6 \times 1 = 6$	$\frac{6}{21{,}6} \cdot 100\% \approx 28\%$
(*D*)	$1 \times 5 = 5$	$\frac{5}{21{,}6} \cdot 100\% \approx 23\%$
(*E*)	$2 \times 3{,}8 = 7{,}6$	$\frac{7{,}6}{21{,}6} \cdot 100\% \approx 35\%$
(*F*)	$3 \times 1 = 3$	$\frac{3}{21{,}6} \cdot 100\% \approx 14\%$



2.10. a) $CO + H_2 \xrightarrow[300^0C.300atm]{ZnO-Cr_2O_3} CH_3OH \xrightarrow{HI} CH_3-I \xrightarrow[LiH]{LiAlH_4} CH_4$



b) $CaC_2 \xrightarrow{HOH} HC{\equiv}CH \xrightarrow[t^o,p]{Fe,H_2} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \longrightarrow$

$\xrightarrow{Na} CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{AlBr_3} CH_3-CH(CH_3)-CH_3$ (80%) $\rightleftharpoons$

$\rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2CH_3$ (20%) $\xrightarrow[\text{để tách}]{\text{dùng sắc kí}} CH_3-CH(CH_3)-CH_3$

c) $CO + H_2 \xrightarrow[300^oC, 300atm]{ZnO - Cr_2O_3} CH_3OH \xrightarrow{HI} CH_3I$

$CaC_2 \xrightarrow{H_2O} HC{\equiv}CH \xrightarrow[NH_3 \text{ lỏng}]{Na \text{ trong}} HC{\equiv}CNa \xrightarrow{CH_3I} CH_3-C{\equiv}CH \longrightarrow$

$\xrightarrow[t^o,p]{Fe,H_2} CH_3-CH{=}CH_2 \xrightarrow[600^oC]{Cl_2} ClCH_2-CH{=}CH_2 \xrightarrow[peoxit]{HBr}$

$\longrightarrow ClCH_2-CH_2-CH_2-Br \xrightarrow{Zn}$ cyclo-$(CH_2)_3$

2.11. a) 2,5–đimetylhexan; isopropylisobutylmetan

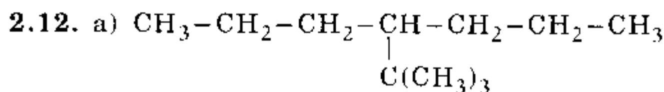
b) 2,2,4–trimetylpentan; isopropyl*tert*–butylmetan.

c) 2,4–đimetylhexan; isopropyl*sec*-butylmetan.

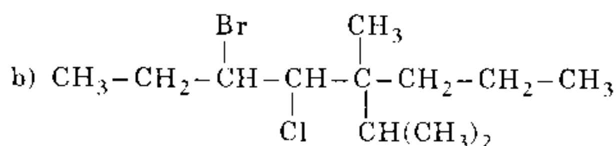
d) 4,4–đi–*n*–propylheptan; tetra–*n*–propylmetan.

e) 3–metylpentan; đietylmetylmetan.

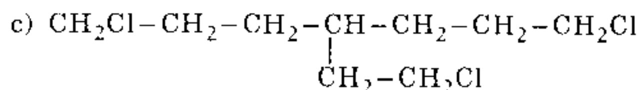
f) 2–metyl–5–isobutylnonan; *n*–butylisobutylisoamylmetan; *n*–butylisobutyl–(2–metylpropyl)metan.

2.12. a) 

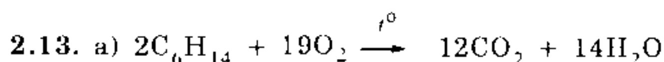
$CH_3-CH_2-CH_2-CH[C(CH_3)_3]-CH_2-CH_2-CH_3$

b) 

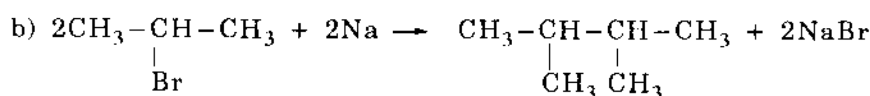
$CH_3-CH_2-CH(Br)-CH(Cl)-C(CH_3)[CH(CH_3)_2]-CH_2-CH_2-CH_3$

c) 

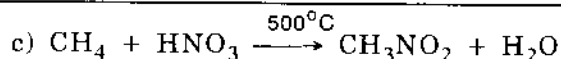
$CH_2Cl-CH_2-CH_2-CH(CH_2-CH_2Cl)-CH_2-CH_2-CH_2Cl$

2.13. a) 

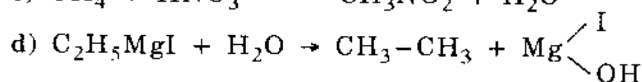
$2C_6H_{14} + 19O_2 \xrightarrow{t^o} 12CO_2 + 14H_2O$

b) 

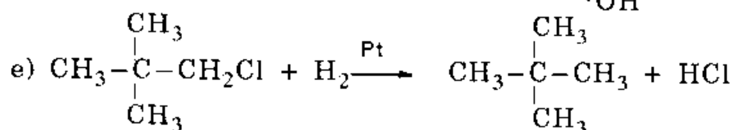
$2CH_3-CH(Br)-CH_3 + 2Na \longrightarrow CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3 + 2NaBr$



c) $CH_4 + HNO_3 \xrightarrow{500^oC} CH_3NO_2 + H_2O$



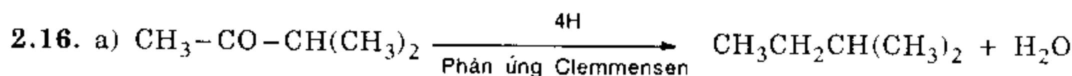
d) $C_2H_5MgI + H_2O \rightarrow CH_3-CH_3 + Mg(I)(OH)$



e) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2Cl + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3-C(CH_3)_2-CH_3 + HCl$

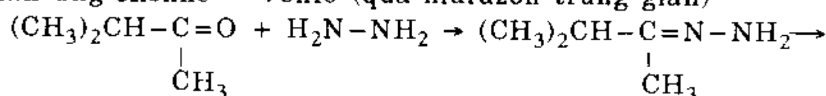
2.14. 61,92g

2.15. 40,9g

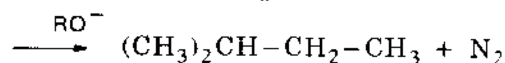


2.16. a) $CH_3-CO-CH(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{Phản ứng Clemmensen}]{4H} CH_3CH_2CH(CH_3)_2 + H_2O$

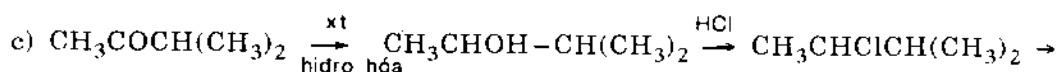
b) Phản ứng Kisnhe – Vonfơ (qua hiđrazon trung gian)



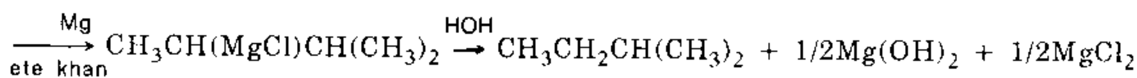
$(CH_3)_2CH-C(CH_3)=O + H_2N-NH_2 \rightarrow (CH_3)_2CH-C(CH_3)=N-NH_2 \rightarrow$



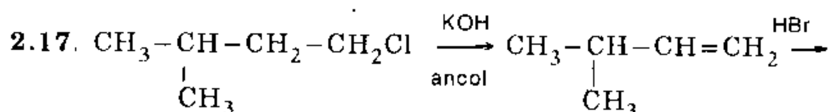
$\xrightarrow{RO^-} (CH_3)_2CH-CH_2-CH_3 + N_2$



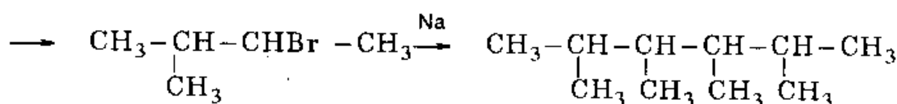
c) $CH_3COCH(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{hiđro hóa}]{xt} CH_3CHOH-CH(CH_3)_2 \xrightarrow{HCl} CH_3CHClCH(CH_3)_2 \rightarrow$



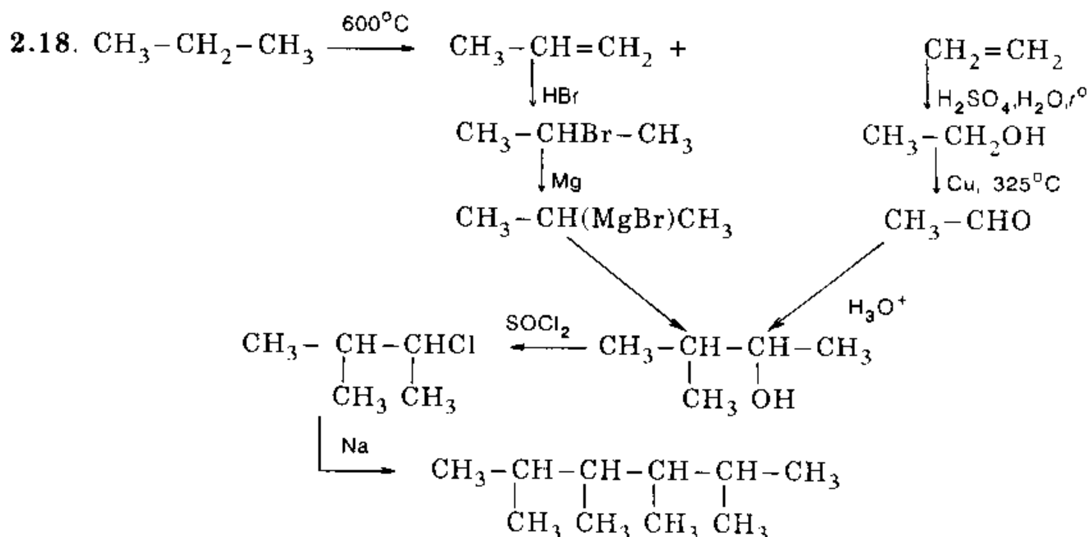
$\xrightarrow[\text{ete khan}]{Mg} CH_3CH(MgCl)CH(CH_3)_2 \xrightarrow{HOH} CH_3CH_2CH(CH_3)_2 + 1/2Mg(OH)_2 + 1/2MgCl_2$



2.17. $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2Cl \xrightarrow[\text{ancol}]{KOH} CH_3-CH(CH_3)-CH=CH_2 \xrightarrow{HBr}$



$\longrightarrow CH_3-CH(CH_3)-CHBr-CH_3 \xrightarrow{Na} CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$



2.18. $CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow{600^oC} CH_3-CH=CH_2 + CH_2=CH_2$

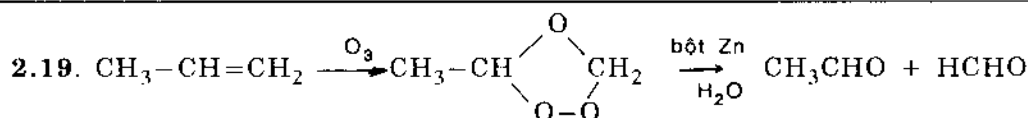
$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3-CHBr-CH_3 \xrightarrow{Mg} CH_3-CH(MgBr)CH_3$

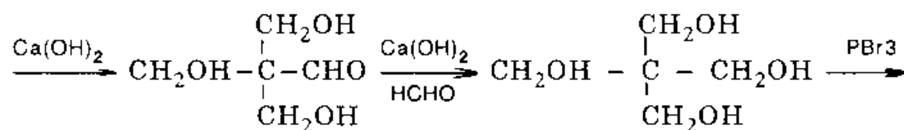
$CH_2=CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4, H_2O, t^o} CH_3-CH_2OH \xrightarrow{Cu,\ 325^oC} CH_3-CHO$

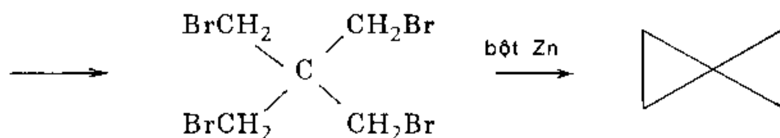
$CH_3-CH(MgBr)CH_3 + CH_3-CHO \xrightarrow{H_3O^+} CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-CH_3$

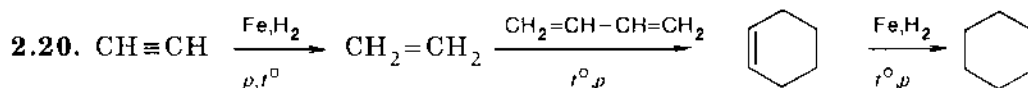
$CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{SOCl_2} CH_3-CH(CH_3)-CHCl(CH_3)$

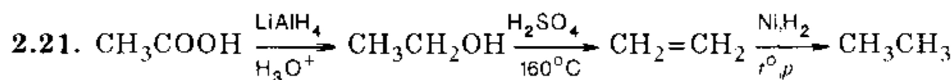
$CH_3-CH(CH_3)-CHCl(CH_3) \xrightarrow{Na} CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$

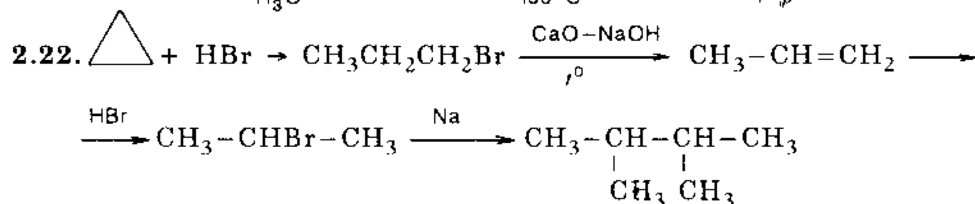

2.19. CH3−CH=CH2
O3
CH3−CH
O
O−O
CH2
bột Zn
H2O
CH3CHO + HCHO

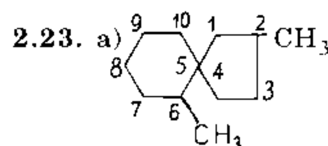

Ca(OH)2
CH2OH−C−CHO
CH2OH
CH2OH
Ca(OH)2
HCHO
CH2OH − C − CH2OH
PBr3

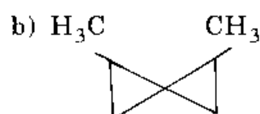

BrCH2
CH2Br
C
bột Zn


2.20. CH≡CH
Fe,H2
p,t°
CH2=CH2
CH2=CH−CH=CH2
t°,p
Fe,H2

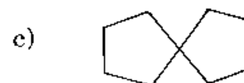

2.21. CH3COOH
LiAlH4
H3O+
CH3CH2OH
H2SO4
160°C
CH2=CH2
Ni,H2
t°,p
CH3CH3


2.22.
+ HBr → CH3CH2CH2Br
CaO−NaOH
t°
CH3−CH=CH2
HBr
CH3−CHBr−CH3
Na
CH3−CH−CH−CH3
CH3 CH3


2.23. a)
CH3
CH3


b) H3C
CH3

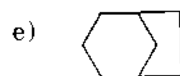
c)



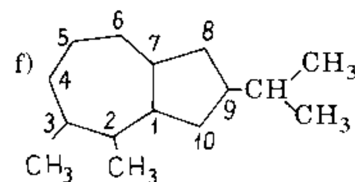
d)

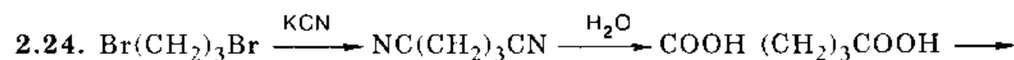


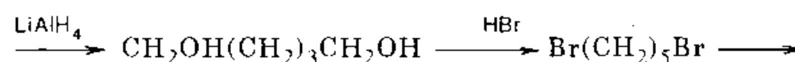
e)

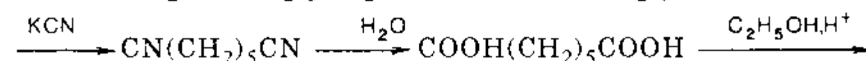


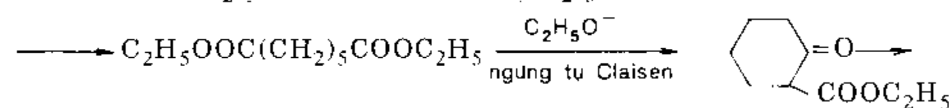
f)

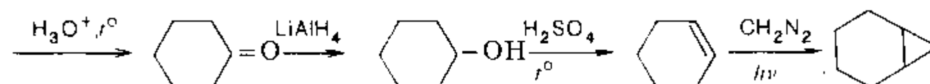

CH
CH3
CH3
CH3
CH3


2.24. Br(CH2)3Br
KCN
NC(CH2)3CN
H2O
COOH (CH2)3COOH

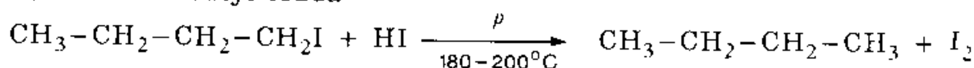

LiAlH4
CH2OH(CH2)3CH2OH
HBr
Br(CH2)5Br


KCN
CN(CH2)5CN
H2O
COOH(CH2)5COOH
C2H5OH,H+


C2H5OOC(CH2)5COOC2H5
C2H5O−
ngưng tụ Claisen
=O
COOC2H5

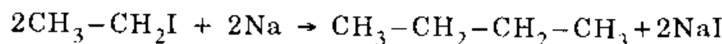

H3O+,t°
=O
LiAlH4
−OH
H2SO4
t°
CH2N2
hν

2.25. a) Khử hóa butyl iodua



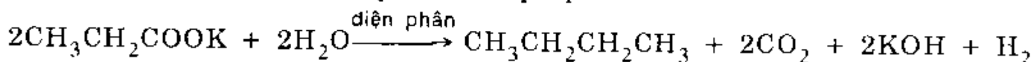
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2I + HI \xrightarrow[180-200^oC]{p} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + I_2$$

b) Phản ứng Vuyếc: từ etyl iodua



$$2CH_3-CH_2I + 2Na \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + 2NaI$$

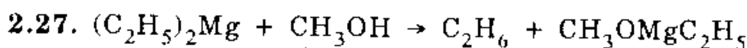
c) Phản ứng Konbe: Điện phân axit propionic



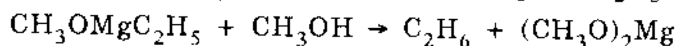
$$2CH_3CH_2COOK + 2H_2O \xrightarrow{\text{điện phân}} CH_3CH_2CH_2CH_3 + 2CO_2 + 2KOH + H_2$$

2.26. a) 2; b) 4

2.27.

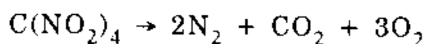


$$(C_2H_5)_2Mg + CH_3OH \rightarrow C_2H_6 + CH_3OMgC_2H_5$$



$$CH_3OMgC_2H_5 + CH_3OH \rightarrow C_2H_6 + (CH_3O)_2Mg$$

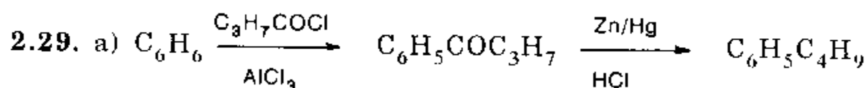
2.28. Tetranitrometan có thể phân hủy thành 6 mol sản phẩm khí nên nó là chất nổ.



$$C(NO_2)_4 \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 3O_2$$

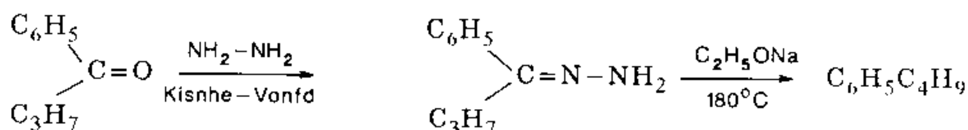
còn nitrometan không chứa đủ lượng oxi để chuyển tất cả cacbon và hiđro thành sản phẩm khí, còn 1 nguyên tử nitơ chỉ có thể cho 1/2 N_2.

2.29. a)



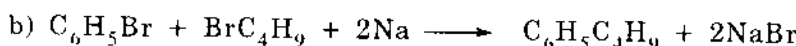
$$C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{C_3H_7COCl} C_6H_5COC_3H_7 \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} C_6H_5C_4H_9$$

hoặc:



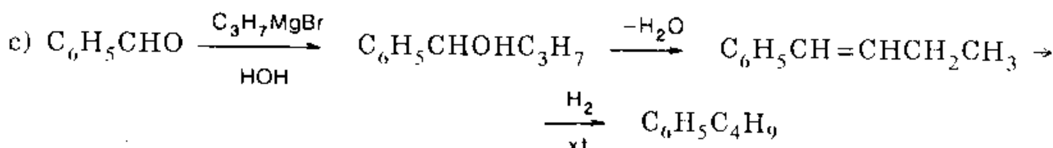
$$(C_6H_5)(C_3H_7)C=O \xrightarrow[\text{Kisnhe-Vonfơ}]{NH_2-NH_2} (C_6H_5)(C_3H_7)C=N-NH_2 \xrightarrow[180^oC]{C_2H_5ONa} C_6H_5C_4H_9$$

b)



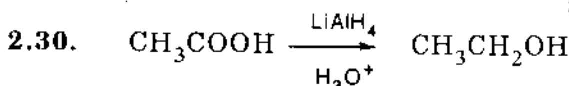
$$C_6H_5Br + BrC_4H_9 + 2Na \longrightarrow C_6H_5C_4H_9 + 2NaBr$$

c)

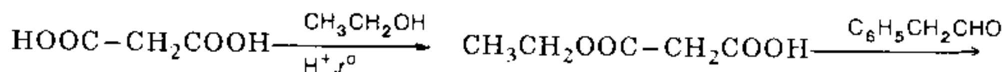


$$C_6H_5CHO \xrightarrow[HOH]{C_3H_7MgBr} C_6H_5CHOHC_3H_7 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5CH=CHCH_2CH_3 \rightarrow \xrightarrow[xt]{H_2} C_6H_5C_4H_9$$

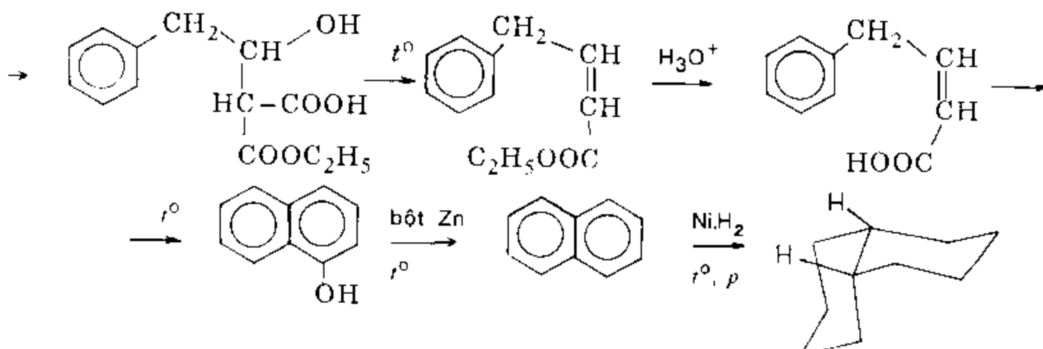
2.30.



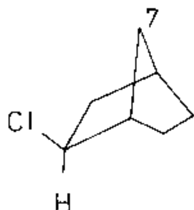
$$CH_3COOH \xrightarrow[H_3O^+]{LiAlH_4} CH_3CH_2OH$$



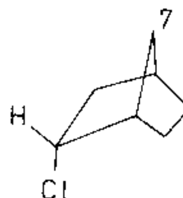
$$HOOC-CH_2COOH \xrightarrow[H^+, t^o]{CH_3CH_2OH} CH_3CH_2OOC-CH_2COOH \xrightarrow{C_6H_5CH_2CHO}$$



2.31. a) Cl có thể ở vị trí *exo* (*cis*) hoặc *endo* (*trans*) so với C^7 của cầu nối, đó là cầu ngắn nhất

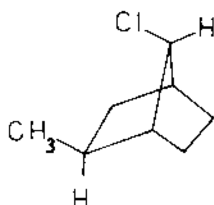


exo–2–clobixiclo[2,2,1]heptan

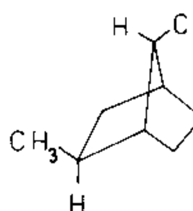


endo–2–clobixiclo [2,2,1] heptan

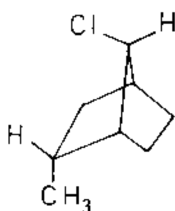
b) Cl ở C^7 có thể là *syn* (*cis*) hoặc *anti*(*trans*) đối với cầu chứa nhóm thế (CH_3–)



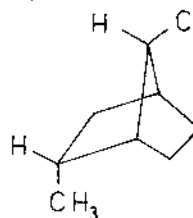
exo–2–metyl–*syn*–7–clobixiclo[2,2,1]heptan



exo–2–metyl–*anti*–7–clobixiclo[2,2,1]heptan



endo–2–metyl–*syn*–7–clobixiclo[2,2,1]heptan



endo–2–metyl–*anti*–7 clobixiclo[2,2,1]heptan

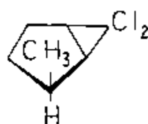
2.32. a) *1*: xiclopropan; *2*: metylxiclopropan

b) *1*: cacben :CH_2; *2*: ICH_2ZnI, hợp chất này được gọi là cacbenoit vì đó là tiền chất của cacben :CH_2.

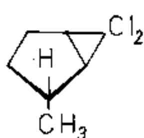
c) Phản ứng cộng hợp đóng vòng.

2.33. a) :CCl_2 cộng hợp *cis* vào C=C, nhưng kết quả là vòng ba cạnh có thể hoặc ở vị trí *cis* hoặc *trans* với nhóm CH_3 sẽ được *A* và *B*

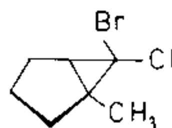
b) Anion $ClBr_2C$: được tạo thành sẽ mất Br^- cho cacben ClBrC: ; cacben này cộng vào C=C, Cl hoặc Br sẽ ở vị trí *cis* với nhóm CH_3 (*C* và *D*)



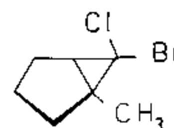
A



B



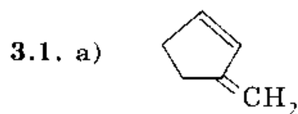
C



D

3. ANKEN

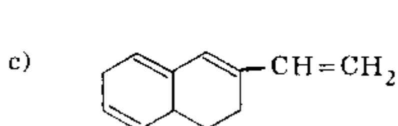
3.1. a)



b)

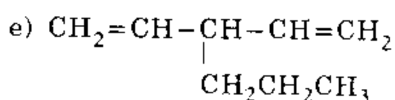


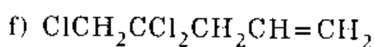
c)

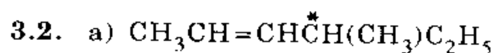


d)

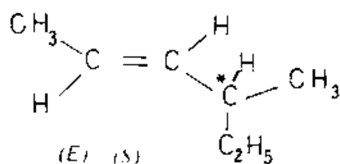


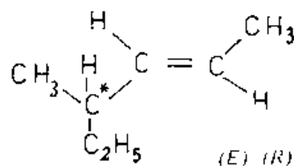
e) 

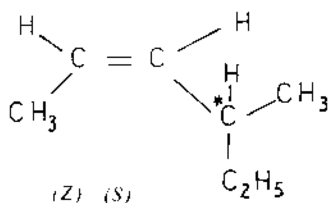
f) 

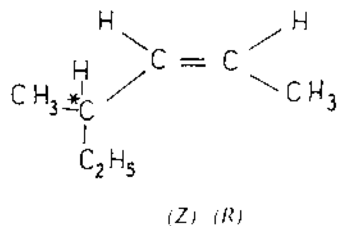
3.2. 

b) Có bốn đồng phân 4−metylhexen−2

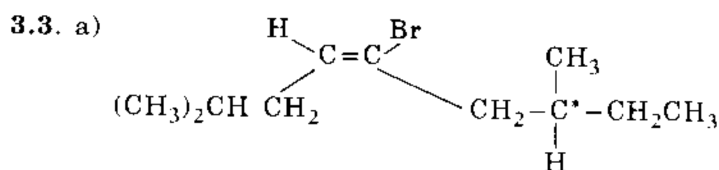


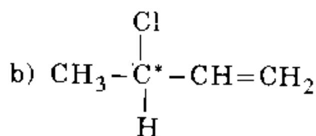


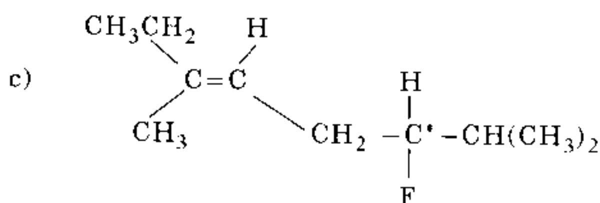




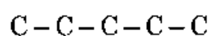
3.3. a)

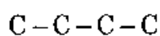


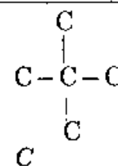
b) 

c) 

3.4. Các đồng phân của anken xuất phát từ khung C khác nhau rồi thêm nối đôi:

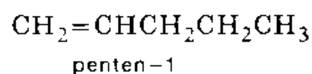


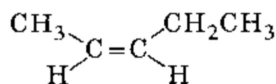


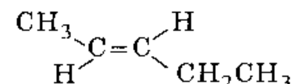


A *B* *C*

Từ *A* ta có

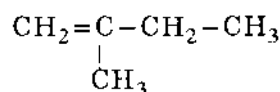


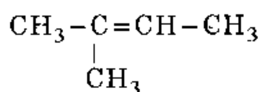


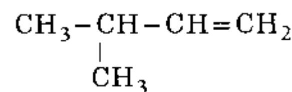
và


(*Z*)–penten–2 (*E*)–penten–2

Từ *B* có ba đồng phân cấu tạo nhưng không có đồng phân hình học:



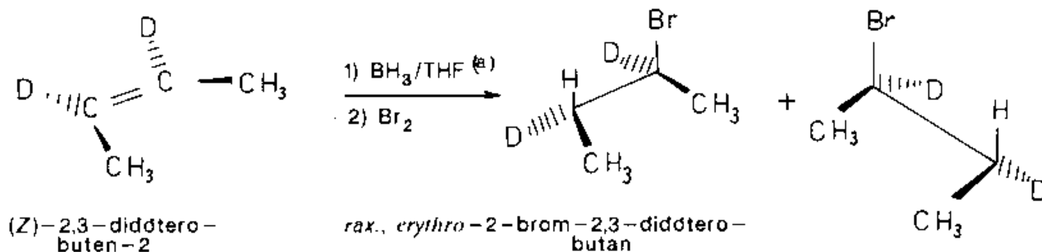




2–metylbuten–1 2–metylbuten–2 3–metylbuten–1

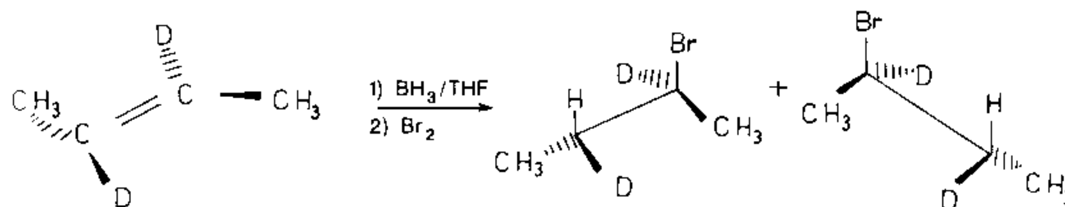
Cacbon bậc bốn từ đồng phân *C* không thể có nối đôi.

3.5. a)



(*Z*)–2,3–diđotero–buten–2

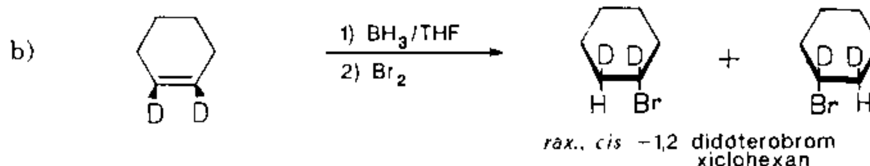
rax., erythro–2–brom–2,3–diđotero–butan



(*E*)–2,3–diđotero–buten–2

rax.,threo–2–brom–2,3–diđotero–butan

b)



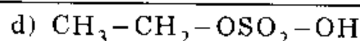
rax., cis –1,2 diđoterobrom xiclohexan

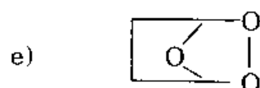
3.6. a) $CH_3-CHBr-CH_3$

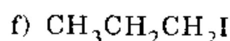
b) $(CH_3)_2CH-CHBr-CH_3$

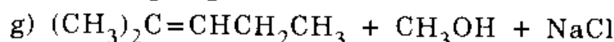
c) $CH_3CH_2-CHOH-CH_2Cl$

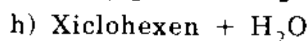
(a) THF: tetrahidrofuran


d) $CH_3-CH_2-OSO_2-OH$

e) 


f) $CH_3CH_2CH_2I$

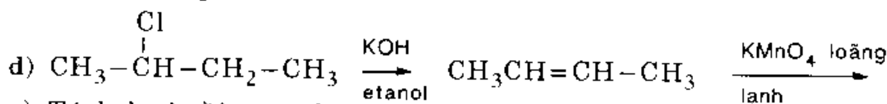

g) $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_3 + CH_3OH + NaCl$


h) Xiclohexen + H_2O

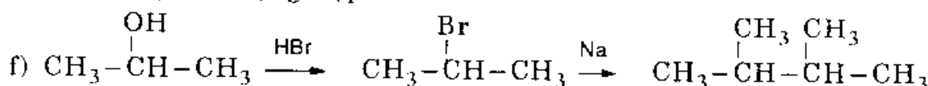
3.7. a) + HI

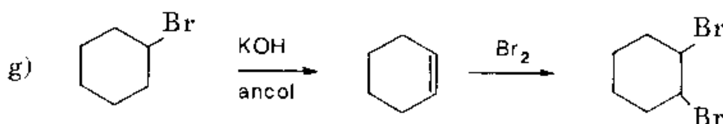
b) oxi hóa bằng $KMnO_4$/kiềm

c) + HBr và peoxit


d) $CH_3-CH(Cl)-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{etanol}]{\text{KOH}} CH_3CH=CH-CH_3 \xrightarrow[\text{lạnh}]{KMnO_4 \text{ loãng}}$

e) Tách loại rồi cộng hợp.


f) $CH_3-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{\text{HBr}} CH_3-CH(Br)-CH_3 \xrightarrow{\text{Na}} CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$

g) 

3.8. a) *A*: buten−1; *B*: 2−brombutan; *C*: 3,4−đimetylhexan.

b) *A*: 2−metylbuten−2; *B*: 2−metyl−2,3−đibrombutan.

c) *A*: $CH_3-CH_2-CH(OSO_2OH)-CH_3$; *B*: $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$; *C*: buten−2.

d) *A*: 2−iotbutan; *B*: buten−2; *C*: butanol−2.

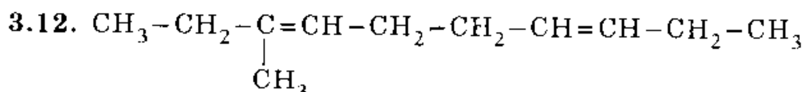
3.9. a) $CH_3CHBr-CHBr-CH_2CH=CHBr$

b) $(CH_3)_2CBr-CHBr-CH_2-CH=CH_2$

c) $CH_2=CHCOOCHBr-CH_2Br$

3.10. 1,4−đimetylxiclopentađien−1,3.

3.11. Hexen−2.


3.12. $CH_3-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$

3.13. Khi oxi hóa mạnh hiđrocacbon đầu tạo thành axit và xeton đều chứa 3C, còn hiđrocacbon sau tạo thành axit chứa 2C, còn xeton có 4C.

3.14. a) Rửa bằng H_2SO_4 đặc, vứt lớp axit ở dưới có chứa $ROSO_2OH$ do cộng hợp vào olefin.

b) Cũng làm như câu *a*.

c) Tạo đibromua, tách khỏi *n*−hexan bằng cách cất phân đoạn và sau đó loại brom bằng kẽm.

3.15. Penten−2 và 1,2−đimetylxiclopropan làm mất màu dung dịch brom, xiclopentan không làm mất màu; penten−2 làm mất màu dung dịch $KMnO_4$

3.16. Qua trạng thái trung gian $\left[CH_2 \cdots CH_2 \cdots \overset{+}{C}(CH_3)_3 \right]$

3.17. b) $(CH_3)_3C-CH_2-C(=CH_2)-CH_2C(CH_3)_3$

d) $CH_2=C$ (gắn với hai vòng xiclohexenyl)

e) $(CH_2=CH)_2C=C=CH-CH=CH_2$

f) (vòng sáu cạnh có cầu CHCl)

3.18. a) $(CH_3)_2C=CH-CH_3$

b) $(CH_3)_2C=C=O$

c) Xiclohexen

d) $CH_2=C=O$

e) Butadien−1,3

f) $(CH_3)_2C=CH_2$

3.19. a) $2CH_2O + CHO-CHO$

b) Xiclohexanon + CH_2O

c) $CH_3CO(CH_2)_4COCH_3$

3.20. a) $CH_2=CH_2 + 4KMnO_4 \xrightarrow{t^o} 2K_2CO_3 + 4MnO_2 + 2H_2O$

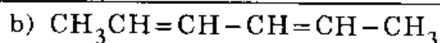
b) $CH_2=CH-C(CH_3)_2-C(CH_3)=CH_2 + 6KMnO_4 \xrightarrow{t^o}$

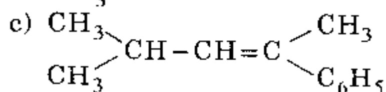
$\longrightarrow CH_3COC(CH_3)_2COOK + 6MnO_2 + KOH + 2H_2O + 2K_2CO_3$

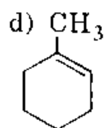
c) (1-metylxiclohexen, CH_3) $+ K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CO(CH_2)_4COOH + 4H_2O + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3$

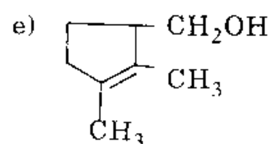
d) (xiclohexen có nhóm $CH_2-CH=CH_2$) $+ K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow CO_2 + 13H_2O + HOOC(CH_2)_3CH(COOH)CH_2COOH + 3Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$

3.21. a) $C_6H_5CH_2CH_2CH = C(CH_3)_2$

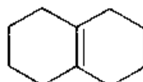

b) CH3CH=CH–CH=CH–CH3


c) CH3
CH3
CH–CH=C
CH3
C6H5

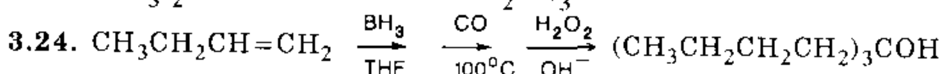

d) CH3

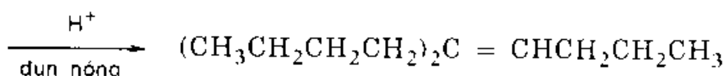

e)
CH2OH
CH3
CH3

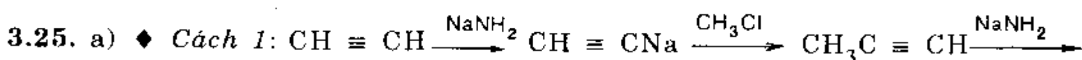
3.22.

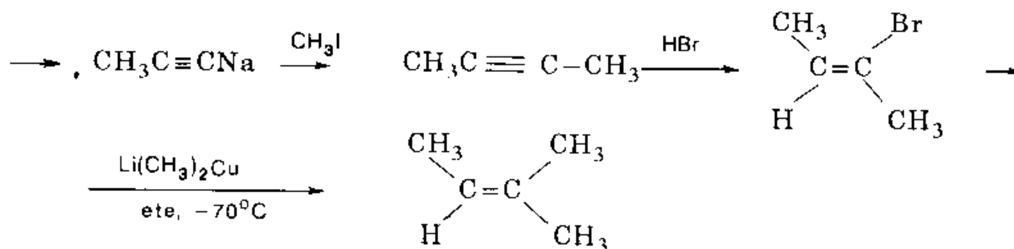


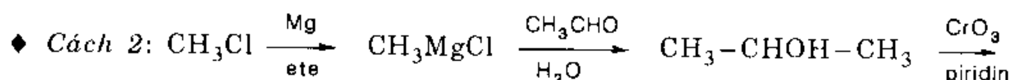

3.23. (CH3)2CH–CHBr–CHBr–CH2CH3

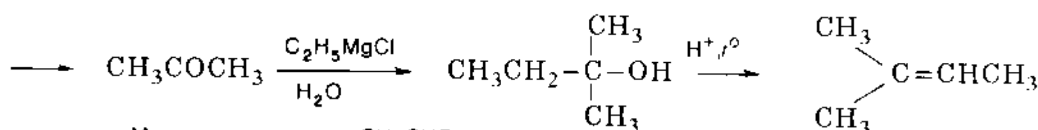

3.24. CH3CH2CH=CH2
BH3
THF
CO
100°C
H2O2
OH–
(CH3CH2CH2CH2)3COH

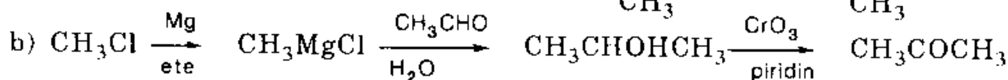

H+
đun nóng
(CH3CH2CH2CH2)2C = CHCH2CH2CH3
5–butylnonen–4

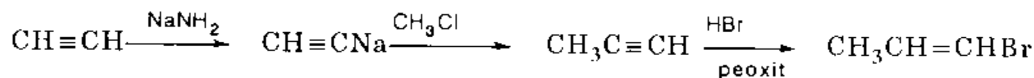

3.25. a) ♦ Cách 1: CH ≡ CH
NaNH2
CH ≡ CNa
CH3Cl
CH3C ≡ CH
NaNH2

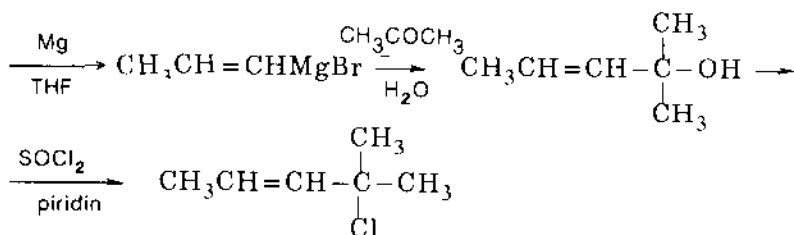

CH3C≡CNa
CH3I
CH3C ≡ C–CH3
HBr
CH3
Br
C=C
H
CH3
Li(CH3)2Cu
ete, –70°C
CH3
CH3
C=C
H
CH3

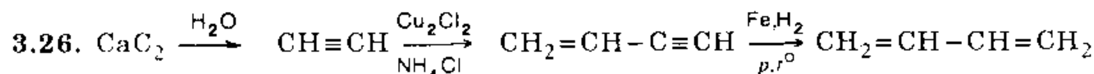

♦ Cách 2: CH3Cl
Mg
ete
CH3MgCl
CH3CHO
H2O
CH3–CHOH–CH3
CrO3
piridin


CH3COCH3
C2H5MgCl
H2O
CH3
CH3CH2–C–OH
CH3
H+, t°
CH3
C=CHCH3
CH3

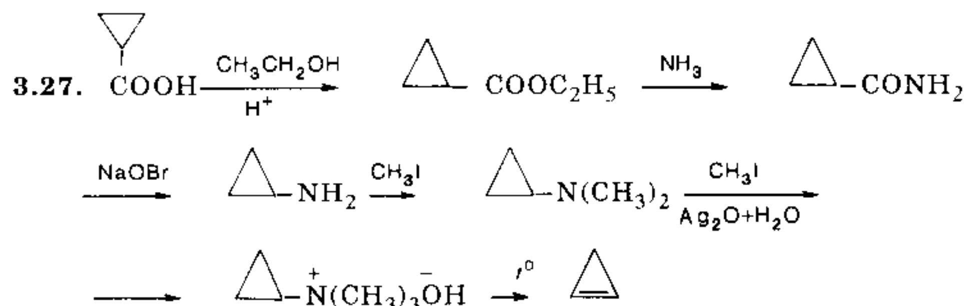

b) CH3Cl
Mg
ete
CH3MgCl
CH3CHO
H2O
CH3CHOHCH3
CrO3
piridin
CH3COCH3

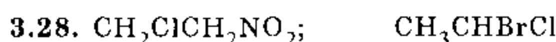

CH≡CH
NaNH2
CH≡CNa
CH3Cl
CH3C≡CH
HBr
peoxit
CH3CH=CHBr


Mg
THF
CH3CH=CHMgBr
CH3COCH3
H2O
CH3
CH3CH=CH–C–OH
CH3
SOCl2
piridin
CH3
CH3CH=CH–C–CH3
Cl

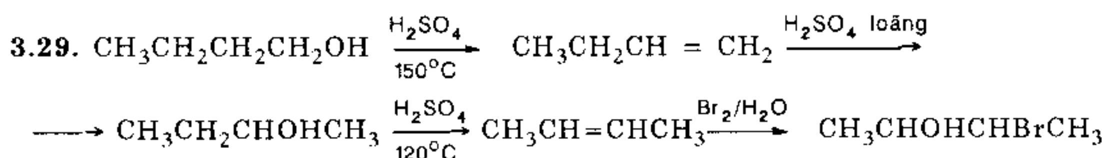
3.26.


$$CaC_2 \xrightarrow{H_2O} CH{\equiv}CH \xrightarrow[NH_4Cl]{Cu_2Cl_2} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[p,t^o]{Fe,H_2} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

3.27.


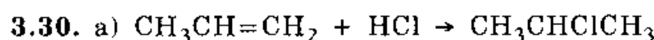
3.28.


$CH_2ClCH_2NO_2$; $CH_3CHBrCl$

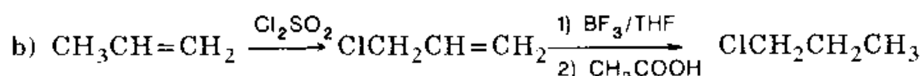
3.29.


$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[150^oC]{H_2SO_4} CH_3CH_2CH = CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4\ \text{loãng}}$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2CHOHCH_3 \xrightarrow[120^oC]{H_2SO_4} CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{Br_2/H_2O} CH_3CHOHCHBrCH_3$$

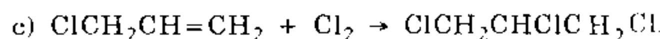
3.30.


a) $CH_3CH{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CHClCH_3$

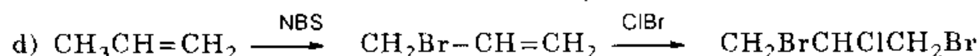


b) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2SO_2} ClCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\ CH_3COOH]{1)\ BF_3/THF} ClCH_2CH_2CH_3$

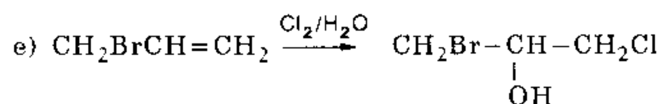
Xúc tác hiđro hóa anlyl clorua sẽ hiđro hóa phân hủy liên kết C–Cl và chỉ được propan.



c) $ClCH_2CH{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2CHClCH_2Cl$



d) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{NBS} CH_2Br{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{ClBr} CH_2BrCHClCH_2Br$



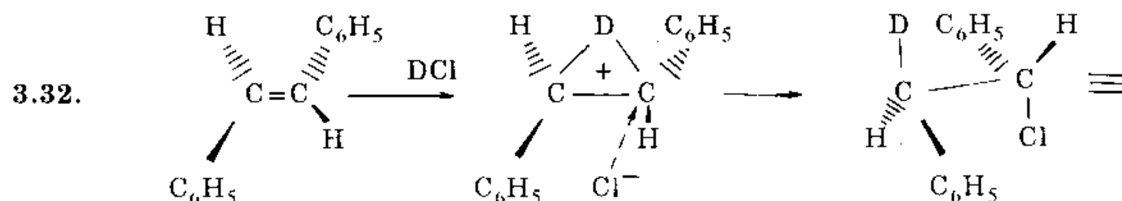
e) $CH_2BrCH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2/H_2O} CH_2Br{-}CH(OH){-}CH_2Cl$

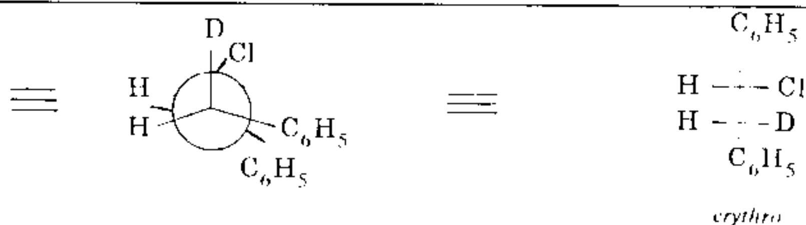
3.31. Hợp chất *a* bền. Mặc dầu nối đôi ở đầu cầu nhưng không phải hệ cầu bixiclic. Nối đôi *trans* là ở vòng 10C.

Hợp chất *b* vi phạm quy tắc Bret nên không bền. Vòng lớn nhất chỉ chứa 6C và nối đôi *trans* không bền ở vị trí đầu cầu này.

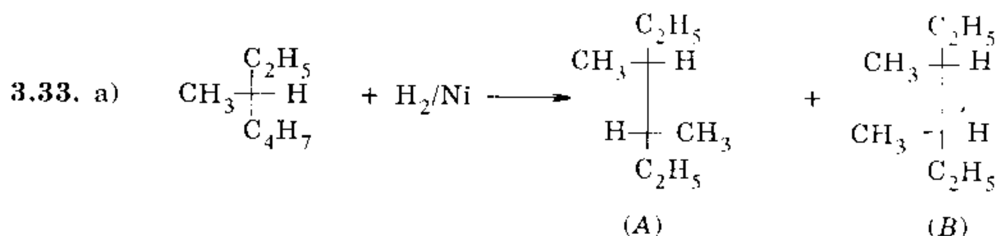
Hợp chất *c* (nobonen) bền. Nối đôi *cis* không ở C đầu cầu.

Hợp chất *d* bền. Mặc dầu nối đôi ở đầu cầu của hệ cầu bixiclic, nhưng vòng có 8C thích hợp với nối đôi *trans*

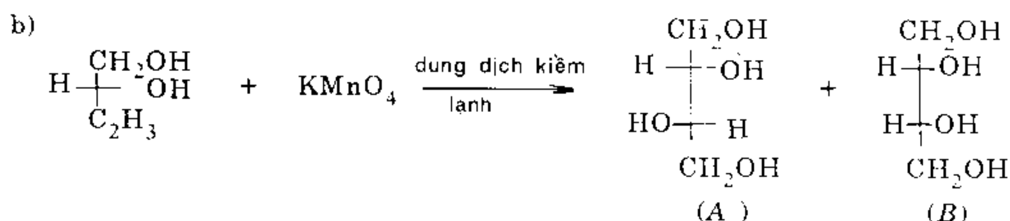
3.32.




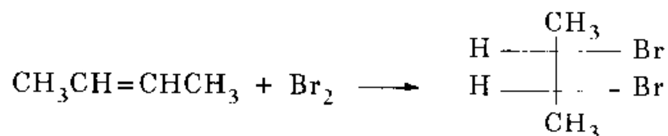
3.33. a)



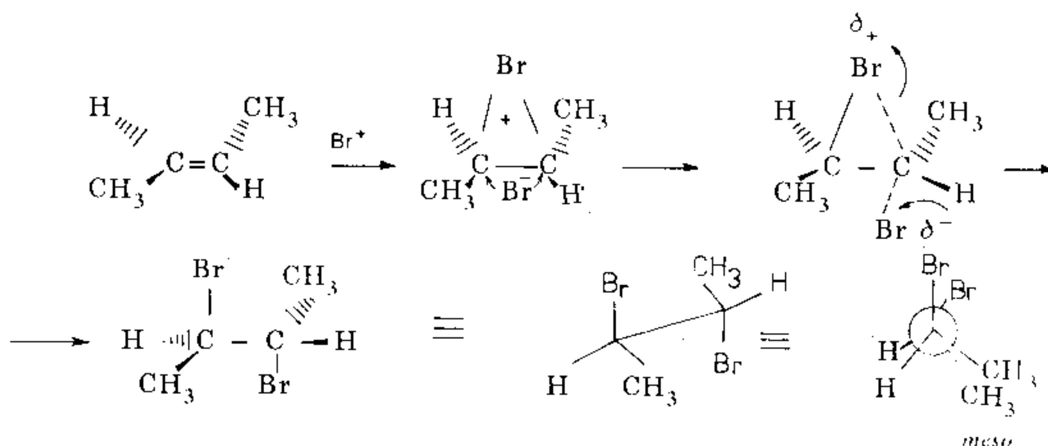
b)



3.34. Anken phải là buten–2. Sản phẩm cộng brom:



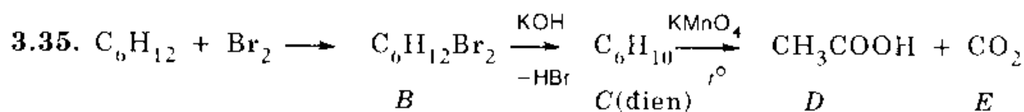
Giả sử anken có cấu hình *trans*:



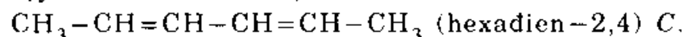
Vậy anken là *trans* –buten–2

Sản phẩm là *meso*–2,3–đibrombutan

3.35.

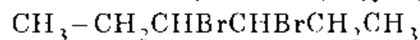


Sự oxi hóa dien có 6C cho ra CH_3COOH và CO_2 vậy phải có 2 mol CH_3COOH và 2 mol CO_2. Muốn có CH_3COOH phải có hợp phần $CH_3-CH=$, còn CO_2 là do $=CH-CH=$. Vậy dien sẽ có cấu tạo



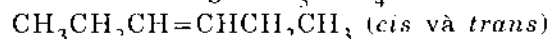
$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$ (hexadien-2,4) *C*.

B phải có 2 brom ở C cạnh nhau, vậy vị trí Br là C_3 và C_4



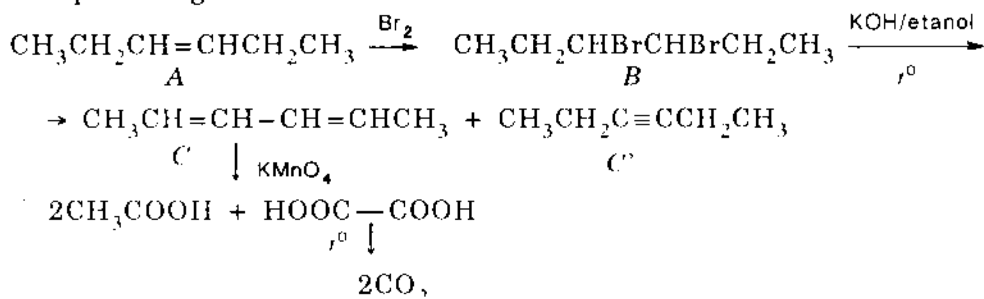
$CH_3-CH_2CHBrCHBrCH_2CH_3$

Do đó *A* phải có nối đôi giữa C_3 và C_4



$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3$ (*cis* và *trans*)

Các phản ứng:



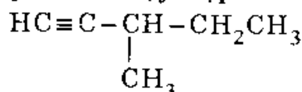
$$\underset{A}{CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3} \xrightarrow{Br_2} \underset{B}{CH_3CH_2CHBrCHBrCH_2CH_3} \xrightarrow[t^0]{KOH/etanol}$$

$$\rightarrow \underset{C}{CH_3CH=CH-CH=CHCH_3} + \underset{C'}{CH_3CH_2C\equiv CCH_2CH_3}$$

$$C \xrightarrow{KMnO_4} 2CH_3COOH + HOOC-COOH \xrightarrow{t^0} 2CO_2$$

4. ANKIN

4.1. a) $CH\equiv C-$ phải là một trong các nhóm liên kết với C không trùng vật–ảnh cùng với hiđro, metyl, etyl. Như vậy hợp chất phải là 3–metylpentin–1



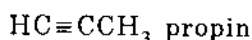
$$HC\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2CH_3$$

b) Hợp chất phải là ankin đối xứng có nối ba ở bên trong



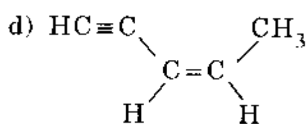
$CH_3C\equiv CCH_3$ butin–2

c) Nếu ankin có nối ba ở bên trong thì khi hiđro hóa bằng các tác nhân đã cho sẽ thu được đồng phân *trans* và đồng phân *cis* tương ứng. Để tránh điều này thì nối ba phải ở đầu mạch.

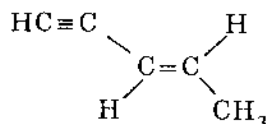


$HC\equiv CCH_3$ propin

d)

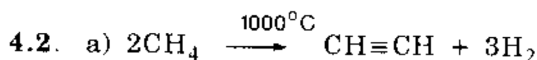


(*Z*)–penten–3–in–1



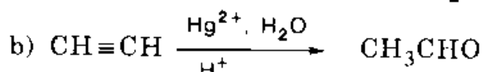
(*E*)–penten–3–in–1

4.2. a)



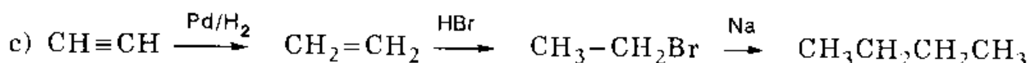
$$2CH_4 \xrightarrow{1000^\circ C} CH\equiv CH + 3H_2$$

b)



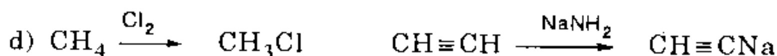
$$CH\equiv CH \xrightarrow[H^+]{Hg^{2+},\ H_2O} CH_3CHO$$

c)

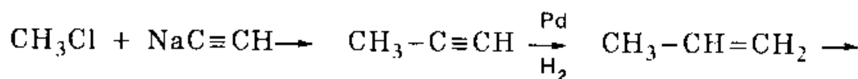


$$CH\equiv CH \xrightarrow{Pd/H_2} CH_2=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3-CH_2Br \xrightarrow{Na} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

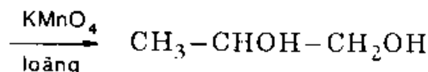
d)



$$CH_4 \xrightarrow{Cl_2} CH_3Cl \qquad CH\equiv CH \xrightarrow{NaNH_2} CH\equiv CNa$$

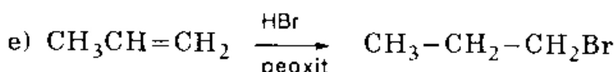


$$CH_3Cl + NaC\equiv CH \longrightarrow CH_3-C\equiv CH \xrightarrow[H_2]{Pd} CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow$$

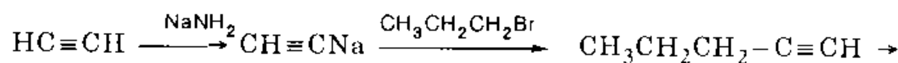


$$\xrightarrow[loãng]{KMnO_4} CH_3-CHOH-CH_2OH$$

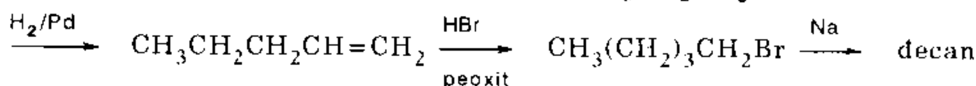
e)



$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[peoxit]{HBr} CH_3-CH_2-CH_2Br$$

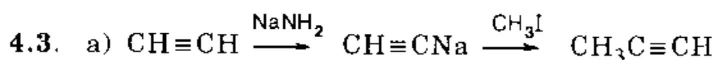


$$HC\equiv CH \xrightarrow{NaNH_2} CH\equiv CNa \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2Br} CH_3CH_2CH_2-C\equiv CH \rightarrow$$



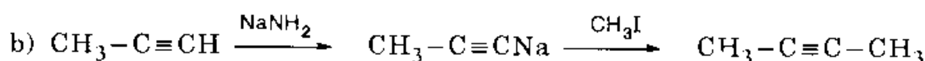
$$\xrightarrow{H_2/Pd} CH_3CH_2CH_2CH=CH_2 \xrightarrow[peoxit]{HBr} CH_3(CH_2)_3CH_2Br \xrightarrow{Na} \text{đecan}$$

4.3. a)



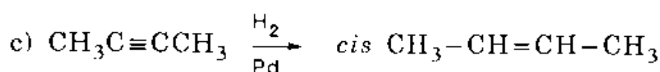
$$CH\equiv CH \xrightarrow{NaNH_2} CH\equiv CNa \xrightarrow{CH_3I} CH_3C\equiv CH$$

b)

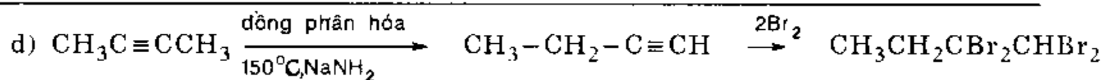


$$CH_3-C\equiv CH \xrightarrow{NaNH_2} CH_3-C\equiv CNa \xrightarrow{CH_3I} CH_3-C\equiv C-CH_3$$

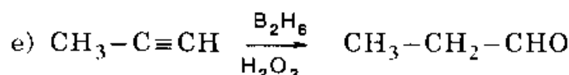
c)



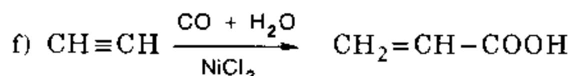
$$CH_3C\equiv CCH_3 \xrightarrow[Pd]{H_2} cis\ CH_3-CH=CH-CH_3$$



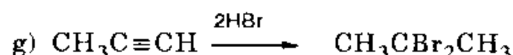
d) $CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[150^oC, NaNH_2]{\text{đồng phân hóa}} CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{2Br_2} CH_3CH_2CBr_2CHBr_2$



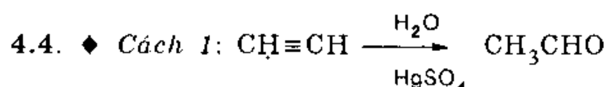
e) $CH_3{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[H_2O_2]{B_2H_6} CH_3{-}CH_2{-}CHO$



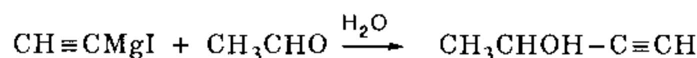
f) $CH{\equiv}CH \xrightarrow[NiCl_2]{CO\ +\ H_2O} CH_2{=}CH{-}COOH$



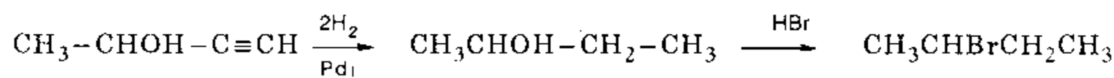
g) $CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow{2HBr} CH_3CBr_2CH_3$



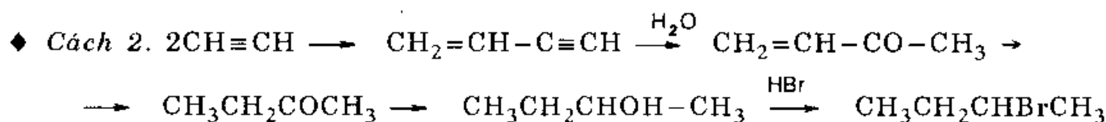
4.4. ♦ *Cách 1*: $CH{\equiv}CH \xrightarrow[HgSO_4]{H_2O} CH_3CHO$



$CH{\equiv}CMgI + CH_3CHO \xrightarrow{H_2O} CH_3CHOH{-}C{\equiv}CH$

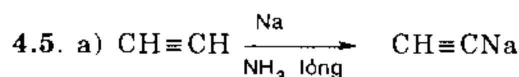


$CH_3{-}CHOH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[Pd]{2H_2} CH_3CHOH{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{HBr} CH_3CHBrCH_2CH_3$

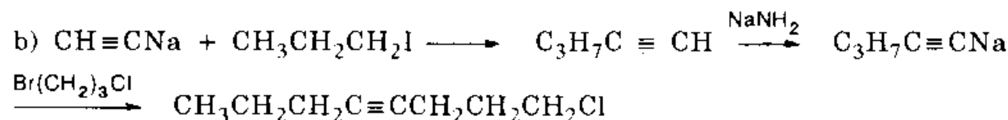


♦ *Cách 2*. $2CH{\equiv}CH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2O} CH_2{=}CH{-}CO{-}CH_3 \rightarrow$

$\longrightarrow CH_3CH_2COCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CHOH{-}CH_3 \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CHBrCH_3$

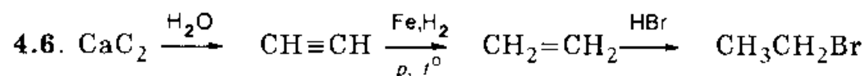


4.5. a) $CH{\equiv}CH \xrightarrow[NH_3\ \text{lỏng}]{Na} CH{\equiv}CNa$

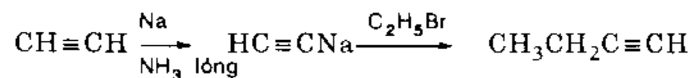


b) $CH{\equiv}CNa + CH_3CH_2CH_2I \longrightarrow C_3H_7C \equiv CH \xrightarrow{NaNH_2} C_3H_7C{\equiv}CNa$

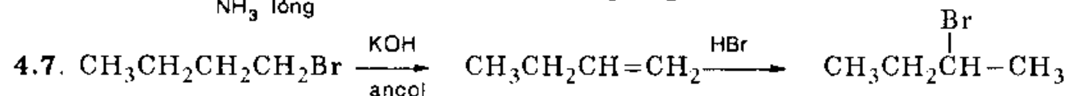
$\xrightarrow{Br(CH_2)_3Cl} CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CCH_2CH_2CH_2Cl$



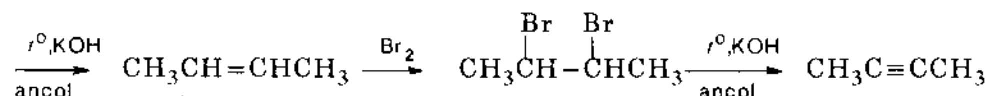
4.6. $CaC_2 \xrightarrow{H_2O} CH{\equiv}CH \xrightarrow[p,\ t^o]{Fe, H_2} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br$



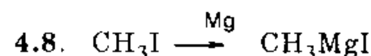
$CH{\equiv}CH \xrightarrow[NH_3\ \text{lỏng}]{Na} HC{\equiv}CNa \xrightarrow{C_2H_5Br} CH_3CH_2C{\equiv}CH$



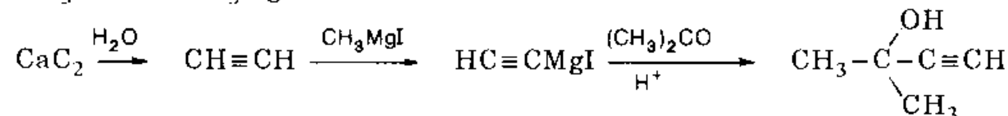
4.7. $CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{ancol}]{KOH} CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CH(Br){-}CH_3$



$\xrightarrow[\text{ancol}]{t^o, KOH} CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{Br_2} CH_3CH(Br){-}CH(Br)CH_3 \xrightarrow[\text{ancol}]{t^o, KOH} CH_3C{\equiv}CCH_3$



4.8. $CH_3I \xrightarrow{Mg} CH_3MgI$



$CaC_2 \xrightarrow{H_2O} CH{\equiv}CH \xrightarrow{CH_3MgI} HC{\equiv}CMgI \xrightarrow[H^+]{(CH_3)_2CO} CH_3{-}C(OH)(CH_3){-}C{\equiv}CH$

5. AREN

5.1. • Đồng phân một gốc ankyl:

n−propylbenzen; isopropylbenzen.

• Đồng phân hai gốc ankyl:

o−metyletylbenzen (1−metyl−2−etylbenzen);

m−metyletylbenzen (1−metyl−3−etylbenzen);

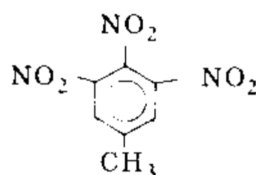
p−metyletylbenzen (1−metyl−4−etylbenzen).

• Đồng phân ba gốc ankyl

1,2,3−trimetylbenzen; 1,2,4−trimetylbenzen;

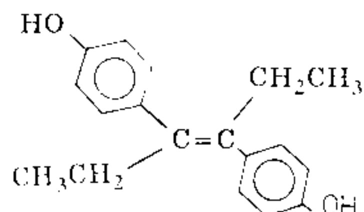
1,3,5−trimetylbenzen.

5.2. a)



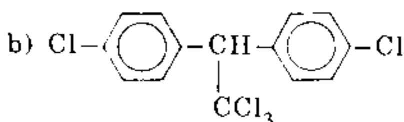
2,4,6-trinitrotoluen

c)



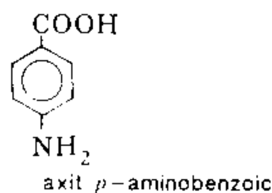
(*E*)−3,4−(4,4' dihidroxidiphenyl)hexen−3

b)



4,4'−diclodiphenyltricloetan;

d)



axit *p*−aminobenzoic

5.3. a) Vòng benzen loại giáp thường có tiền tố benzo [a]

i) Tetralin hoặc 1,2,3,4−tetrahidronaphtalen;

ii) Inđen hoặc benzoxiclopentađien;

iii) Benzoxiclobuten (xiclobuten vì C=C chung cho hai vòng được coi như trong vòng 4)

iv) Fluoren hoặc đibenzoxiclopentađien.

b) Từ *ortho* không được đưa vào vì việc giáp vòng chỉ thực hiện với hai vị trí này. Vị trí tiếp giáp nào khác thì phải đưa vào.

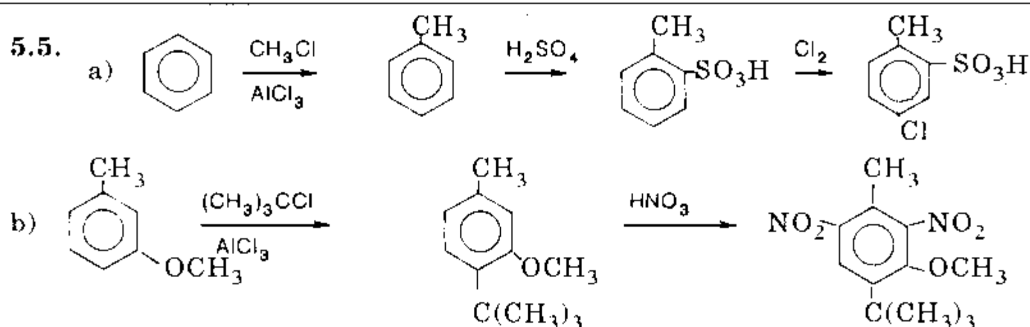
5.4. a) Etylbenzen; *o*−xilen;

b) *p*−xilen;

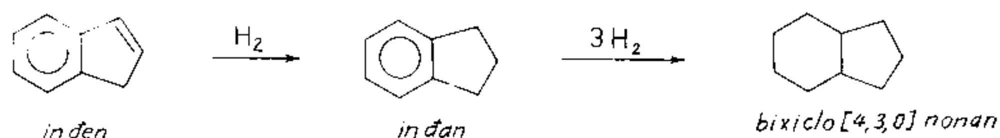
c) Etylbenzen; *o*−xilen; *p*−xilen.

(a) Ngoại trừ trường hợp có tên thông thường như trong (i)

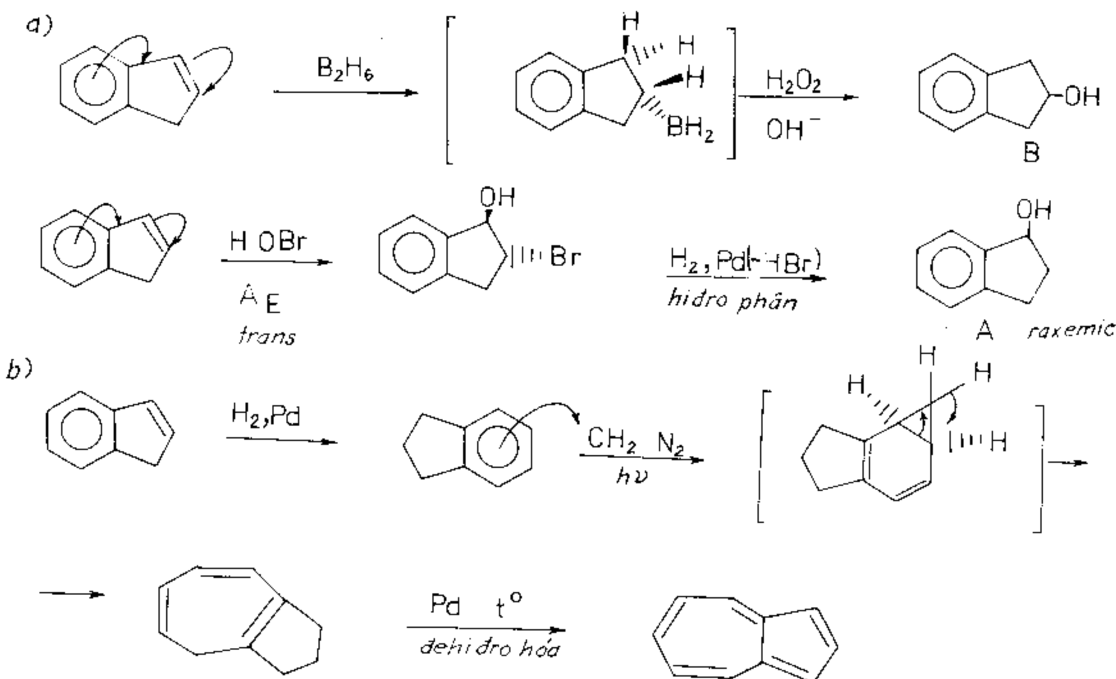
5.5.



5.6. Công thức phân tử của hợp chất được hiđro hóa hoàn toàn C_9H_{16} chứng tỏ sự có mặt hai vòng. Việc hình thành axit phtalic cho thấy một trong hai vòng phải là benzen và 3 cacbon còn lại phải là một phần của vòng 5 cạnh có một cạnh chung với vòng benzen.



5.7.



5.8. a) (1) C_2H_5Cl, $AlCl_3$; (2) Cl_2, Fe;

(3) $KMnO_4 + H_2SO_4$; (4) OH^-, p, t^o.

b) (1) CH_3Cl, $AlCl_3$; (2) Cl_2, $h\nu$; (3) Na, ete.

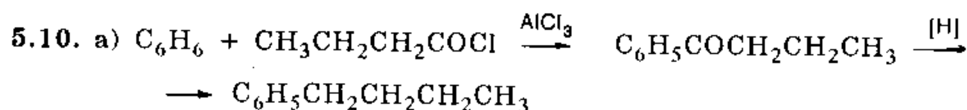
5.9. a) *m*−clobenzoclorua

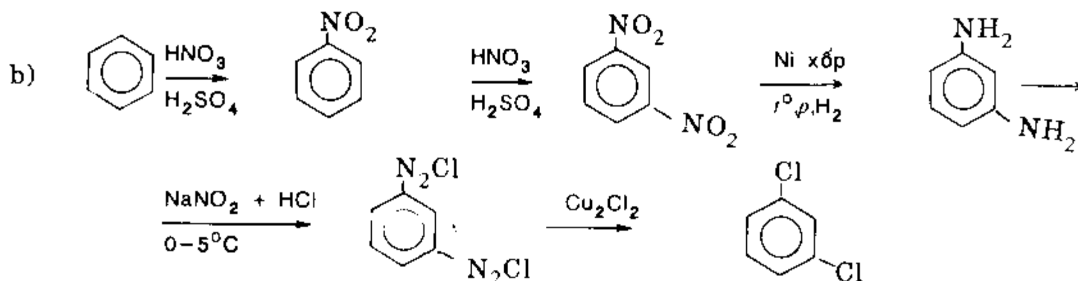
b) Axit picric

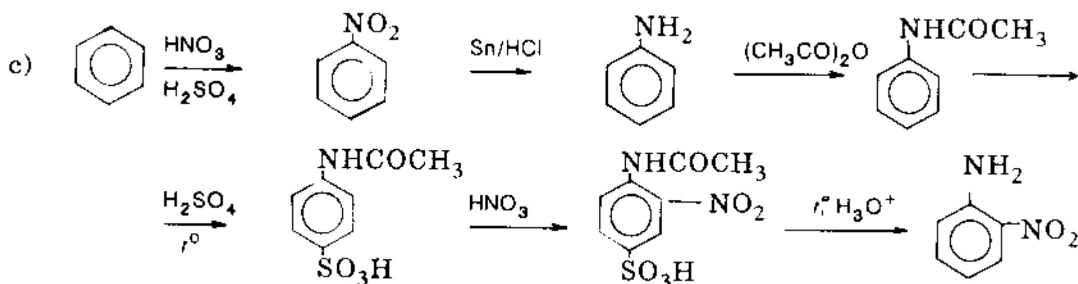
c) 2,4−diclonitrobenzen

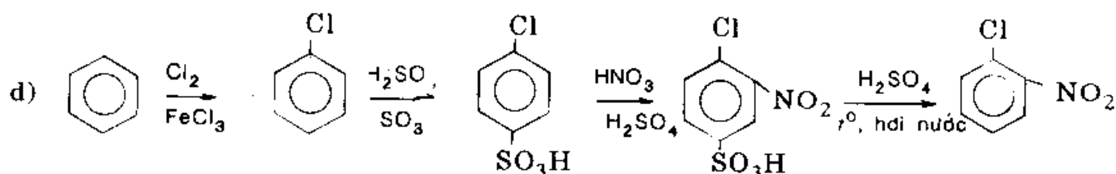
d) *p*−clophenyl−*p*−tolylmetan

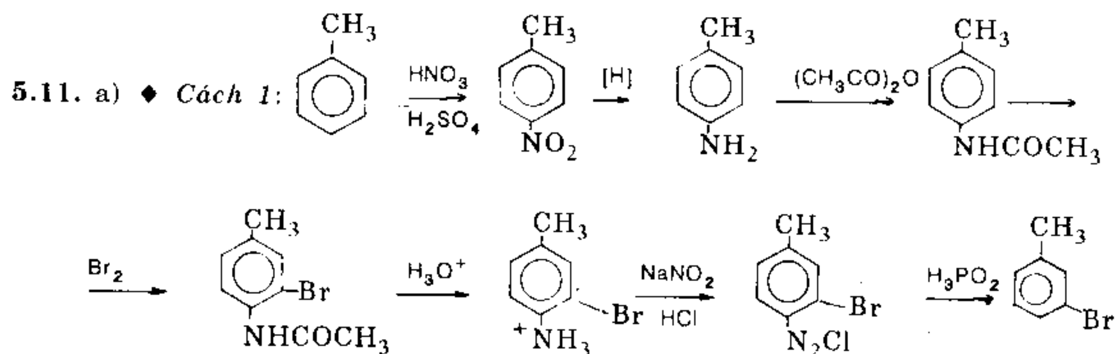
e) Axit 2−metyl−5−isopropylbenzensunfonic



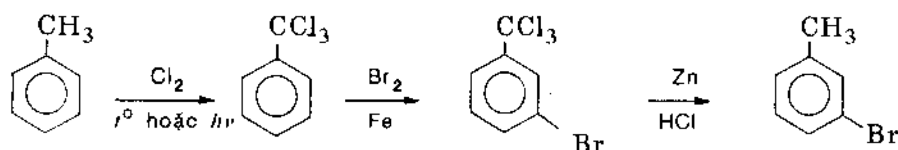


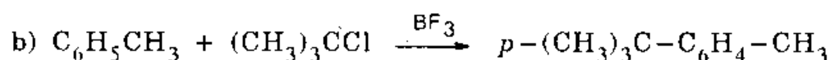






♦ *Cách 2*: Hoặc có thể tiến hành clo hóa nhóm $-CH_3$ bằng Cl_2 khi đun nóng hoặc chiếu sáng sẽ nhận được $-CCl_3$, nhóm này định hướng *meta*. Sau khi brom hóa, nhóm $-CH_3$ được phục hồi bằng phản ứng khử với Zn trong axit

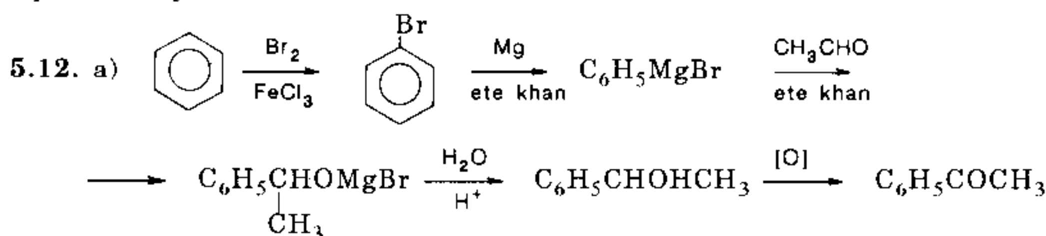




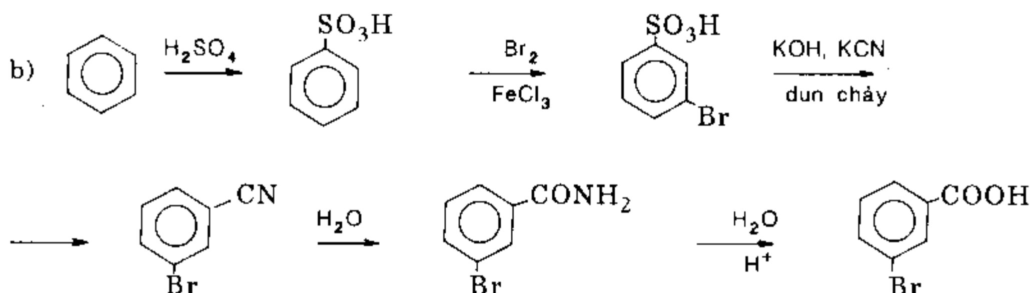
b) $C_6H_5CH_3 + (CH_3)_3CCl \xrightarrow{BF_3} p-(CH_3)_3C-C_6H_4-CH_3$

Nhóm *tert*–butyl bền với sự oxi hóa, do đó nhóm CH_3 bị oxi hóa trước thành axit *p-tert*-butylbenzoic.

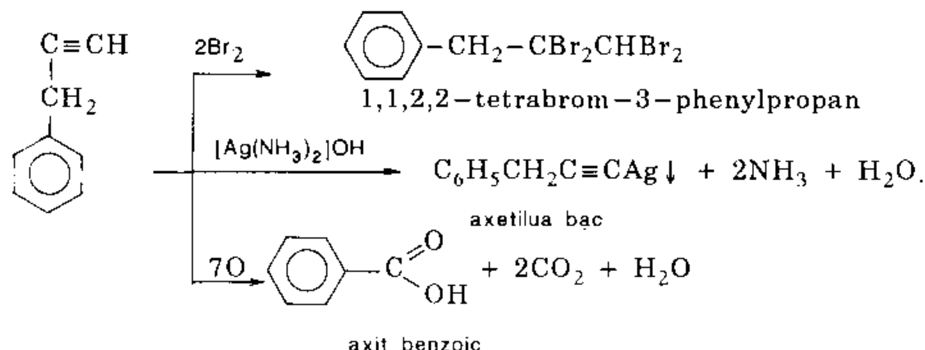
5.12. a)



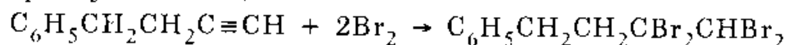
b)

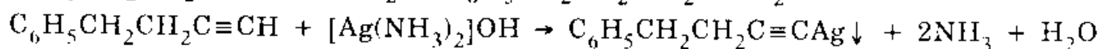


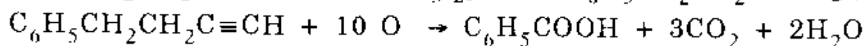
5.13. a) Hiđrocacbon thơm C_9H_8 khi oxi hóa cho axit benzoic vậy chỉ có một mạch nhánh chứa 3 nguyên tử C (vì chứa hai mạch nhánh thì khi oxi hóa cho điaxit). Cộng hợp với 2 mol Br_2 vậy có thể là một nối ba hoặc hai nối đôi. Nhưng tác dụng với $AgNO_3$ trong NH_3 nên phải là một ankin ở đầu mạch. Vậy C_9H_8 là benzylaxetilen.



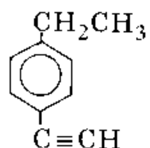
b) Lập luận như trên đồng phân $C_{10}H_{10}$ có công thức $C_6H_5CH_2CH_2C\equiv CH$ (4-phenyl butin-1)


$C_6H_5CH_2CH_2C\equiv CH + 2Br_2 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2CBr_2CHBr_2$

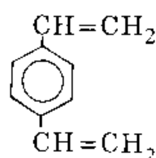

$C_6H_5CH_2CH_2C\equiv CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2C\equiv CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$

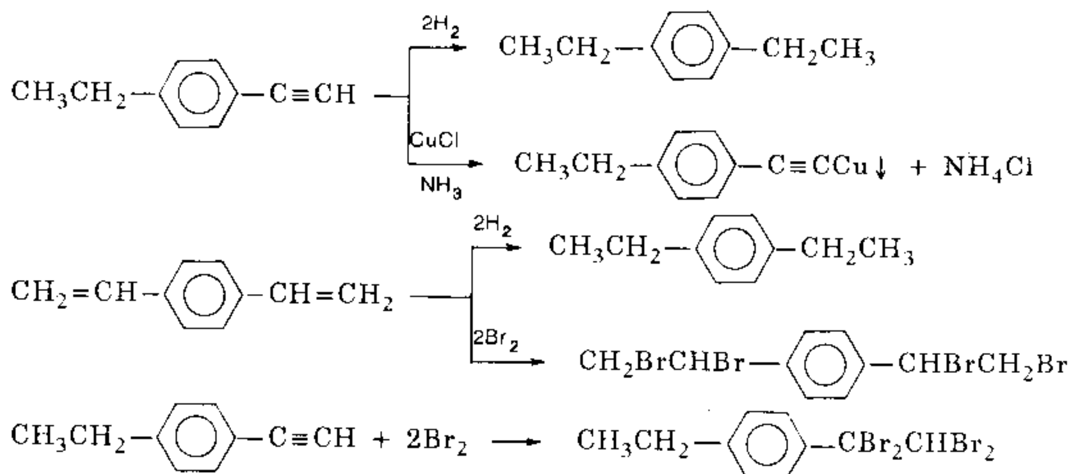

$C_6H_5CH_2CH_2C\equiv CH + 10\ O \rightarrow C_6H_5COOH + 3CO_2 + 2H_2O$

c) Hai đồng phân là



và





5.14. a) 3-etoxitoluen

b) *m*-tolylaxetat

c) 2,4,6-tribrom-3-metylphenol

d) 2,4,6-tribrom-3-(tribrommetyl)phenol

e) 2-metyl-1,4-benzoquinon

f) 2,4-di*tert*-butyl-3-metylphenol.

6. DẪN XUẤT HALOGEN

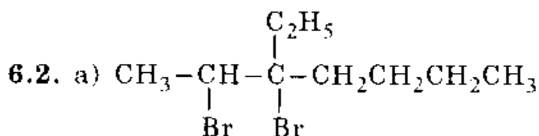
6.1. a) 4−metyl−2−clohexan;

b) 2−phenyl−4−iot−6−vinylnonan;

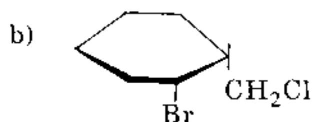
c) 3−brom−4−etyl−5−iot xiclohexen−1;

d) 2−brom−4−iot−clobenzen.

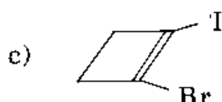
6.2. a)



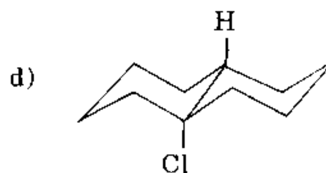
b)



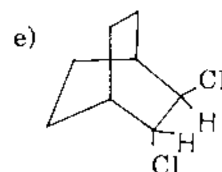
c)



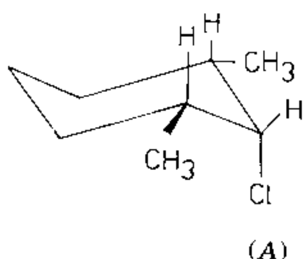
d)

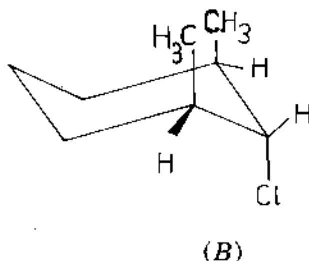


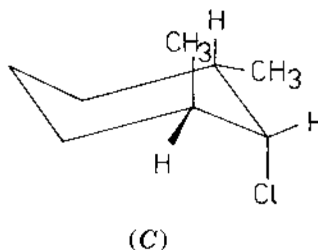
e)



6.3. a) Có ba đồng phân lập thể không đối quang:







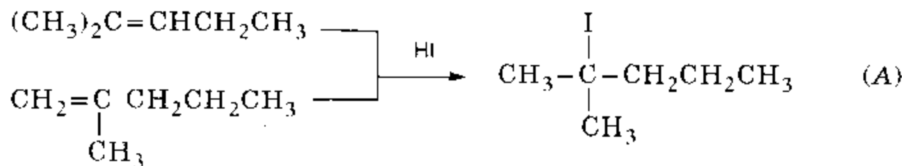
(*A*) (*B*) (*C*)

B không phản ứng vì các H bên cạnh ở vị trí *cis* và không đồng phẳng với Cl. *A* và *C* phản ứng được và cho 1,3−đimetylxiclohexen.

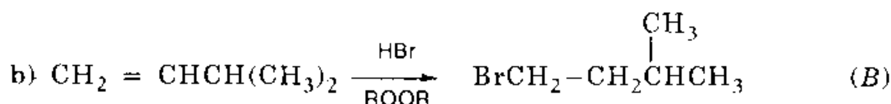
b)



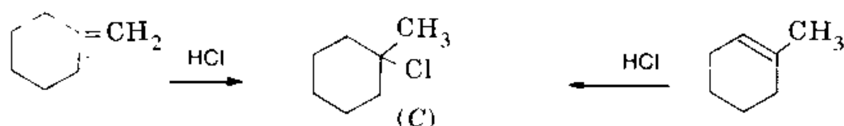
6.4. a) Có hai anken:



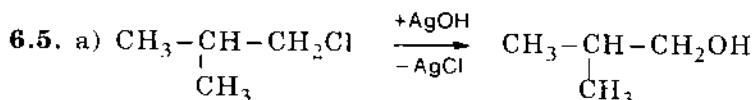
b)



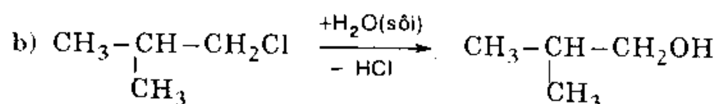
c) Có hai anken:



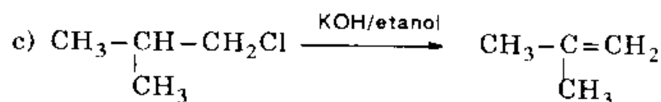
6.5. a)



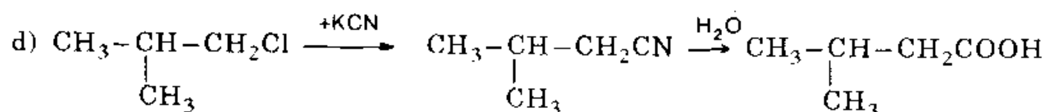
b)



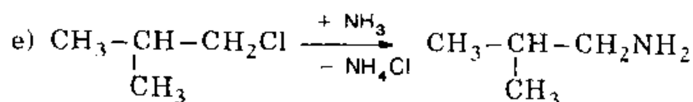
c)



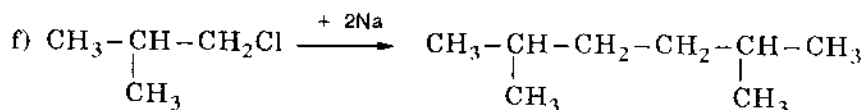
d)



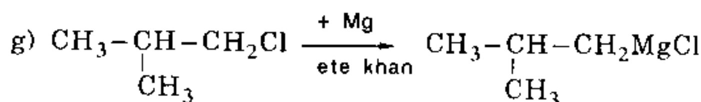
e)



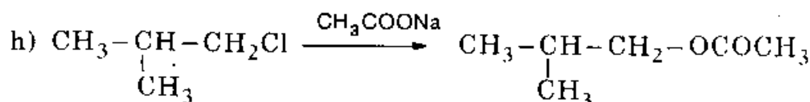
f)



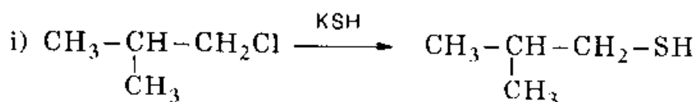
g)



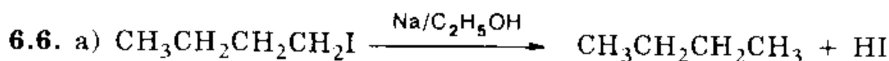
h)

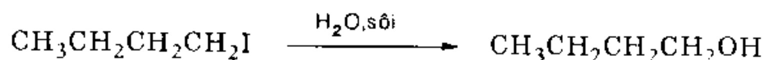


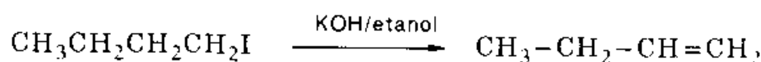
i)



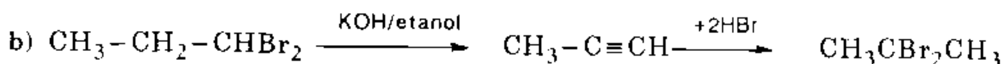
6.6. a)



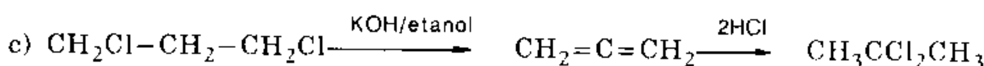




b)



c)



6.7. a) $\rightarrow C_2H_5OCH_3 + KI$ — S_N2

b) $\rightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + NaI$ — $E1$

c) $\rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2OCOCH_3 + NaBr$ — S_N1

d) $\rightarrow CH_2{=}CH_2 + MgBr_2$ — $E2$

e) $\rightarrow CH_3SCN + KI$ — S_N2

f) $\rightarrow 2CH_3{-}CH{=}C(CH_3)_2 + 2AgI$ — $E1$

g) $\rightarrow$ Cl—C_6H_4—CH_2OH — S_N2

6.8. $d > b > a > c$

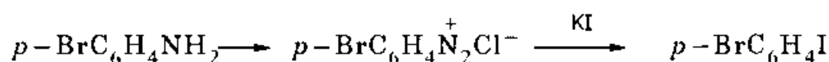
6.9. a) $CH_2{=}CH{-}CH_2Br + (CH_3)_2CHMgBr$

b) $CH_2{=}CH{-}CH_2Br + Br_2$

c) $CH_2{=}CH{-}CH_2Br + HBr$

d) $CH_2Br{-}CHBr{-}CH_2Br$ + KOH/ancol

6.10. $C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5NHCOCH_3 \rightarrow p{-}BrC_6H_4NHCOCH_3 \rightarrow$



6.11. $C_6H_5CH_2Cl \rightarrow C_6H_5CH_2OH$

$C_6H_5CHCl_2 \rightarrow [C_6H_5CH(OH)_2] \rightarrow C_6H_5CHO$

$C_6H_5CCl_3 \rightarrow [C_6H_5C(OH)Cl_2] \rightarrow C_6H_5COCl \rightarrow C_6H_5COOH$

6.12. $C_6H_5OCH_3 \rightarrow p{-}BrC_6H_4OCH_3 \rightarrow$ 2–nitro–4–bromanizol $\rightarrow$

$\rightarrow$ 2–amino–4–bromanizol.

6.13. a) X = isoamyl iođua; Y = isopenten–1;

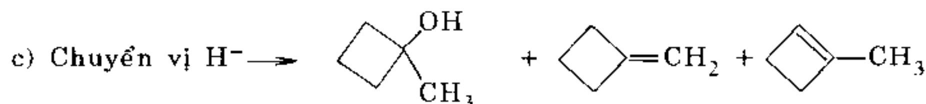
Z = 1,2–điclo–3–metylbutan.

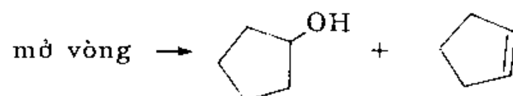
b) X = 2,4–đimetyl–2–iotpentan; Y = 2,4–đimetylpenten–2

Z = 2,4–đimetyl–2,3–đibrompentan.

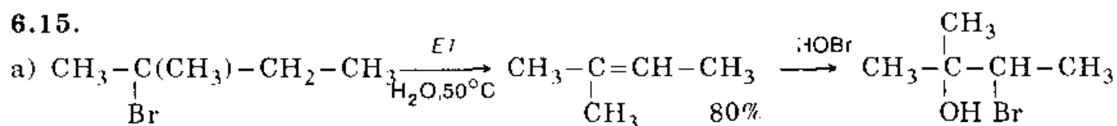
6.14. a) $CH_3CH_2COH(CH_3)CH_2CH_3 + CH_3CH{=}C(CH_3)C_2H_5 + (C_2H_5)_2C{=}CH_2$

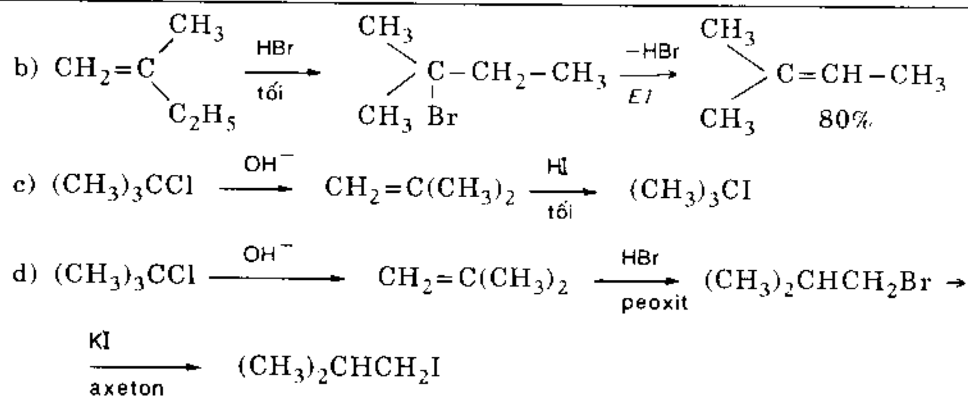
b) Chuyển vị $CH_3 \rightarrow$ sản phẩm chính $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$ và $(CH_3)_2CHC(CH_3)_2OH$





6.15.





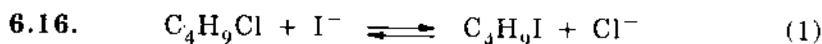
b) $CH_2{=}C(CH_3)(C_2H_5) \xrightarrow[\text{tối}]{HBr} (CH_3)_2CBr{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[E1]{-HBr} (CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3$ 80%

c) $(CH_3)_3CCl \xrightarrow{OH^-} CH_2{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{tối}]{HI} (CH_3)_3CI$

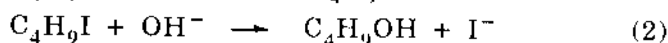
d) $(CH_3)_3CCl \xrightarrow{OH^-} CH_2{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{peoxit}]{HBr} (CH_3)_2CHCH_2Br \rightarrow$

$\xrightarrow[\text{axeton}]{KI} (CH_3)_2CHCH_2I$

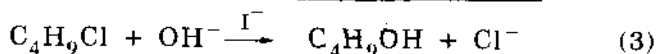
6.16.



$C_4H_9Cl + I^- \rightleftharpoons C_4H_9I + Cl^-$ (1)



$C_4H_9I + OH^- \rightarrow C_4H_9OH + I^-$ (2)

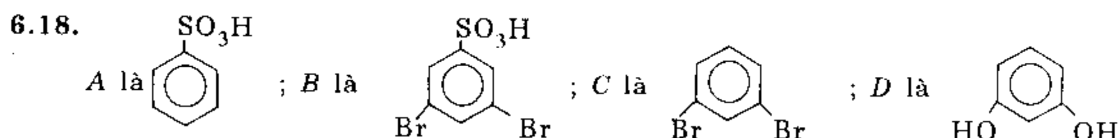


$C_4H_9Cl + OH^- \xrightarrow{I^-} C_4H_9OH + Cl^-$ (3)

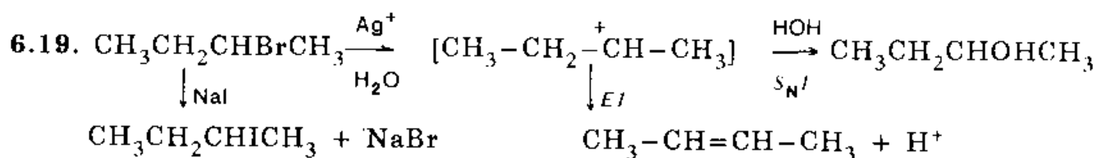
Tác dụng xúc tác của I^- trong phản ứng (3) đó là kết quả của phản ứng (1) và (2), các phản ứng này xảy ra nhanh hơn phản ứng (3) nếu phản ứng (3) không có I^- xúc tác.

6.17. Dimetylaxetilen

6.18.



6.19.



$CH_3CH_2CHBrCH_3 \xrightarrow[H_2O]{Ag^+} [CH_3{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3] \xrightarrow[S_N1]{HOH} CH_3CH_2CHOHCH_3$

$CH_3CH_2CHBrCH_3 \xrightarrow{NaI} CH_3CH_2CHICH_3 + NaBr$

$[CH_3{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3] \xrightarrow{E1} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H^+$

6.20. a) Xảy ra phản ứng tách cho $CH_2{=}CH_2$

b) Phản ứng clo hóa không chọn lọc mà cho một hỗn hợp clopentan. Ở giai đoạn 2 xảy ra tách và cho penten−2.

c) Peoxit không có hiệu ứng với HCl. Giai đoạn 2 tách cho isobuten.

d) Giai đoạn 1 sai. Ở 2 không có khả năng tạo tác nhân Grinha.

6.21. (1) Sai vì hợp chất nitro không tiếp nhận phản ứng Friđen−Crap.

(3) Sai vì phải halogen hóa cacbon bậc hai.

(5) Sai vì điều kiện tách nước là cần H_2SO_4, nóng.

6.22. a) $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2Br$

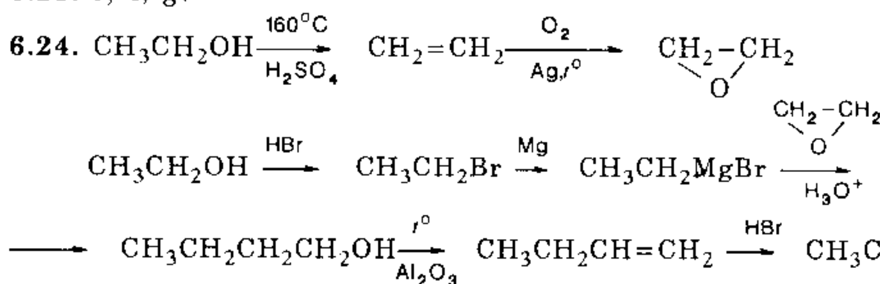
b) $CHCl{=}CCl_2$

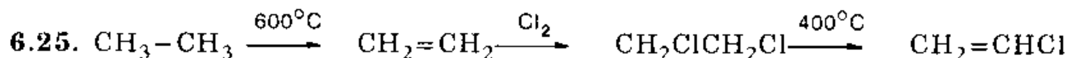
c) $BrCH_2CBr{=}CH_2$

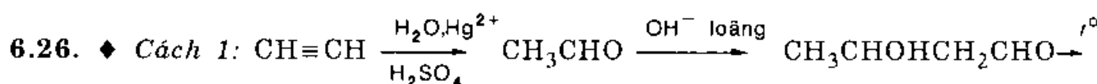
d) $C_6H_5CH{=}CHBr + CO_2$

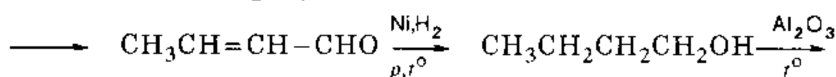
6.23. *b, e, g.*

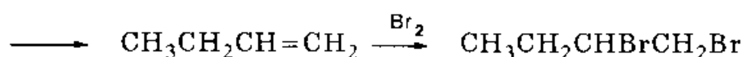
6.24.

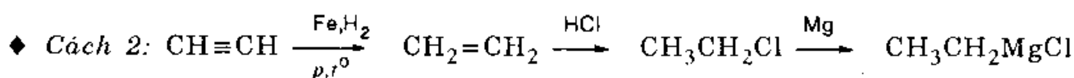


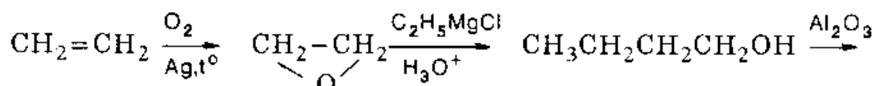


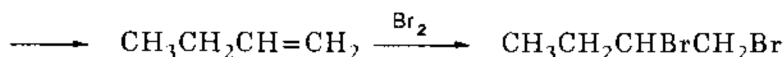


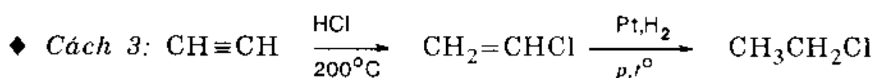


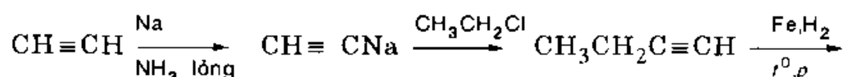


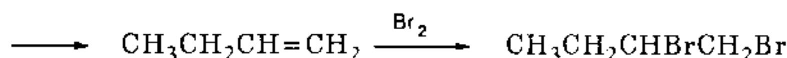


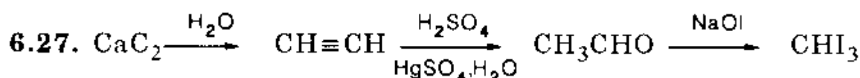




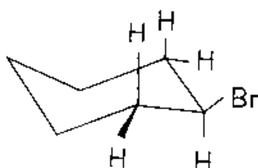




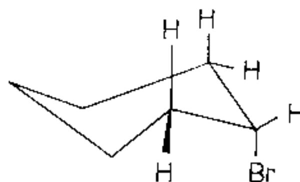




6.28. a) Dạng thuyền có năng lượng cao, kém bền nên chúng ta không quan tâm. Dạng ghế bền hơn và Br có thể ở vị trí *e* và *a*. Chỉ khi Br ở vị trí *a* mới có thể tách các H*a* ở 2 C bên cạnh.



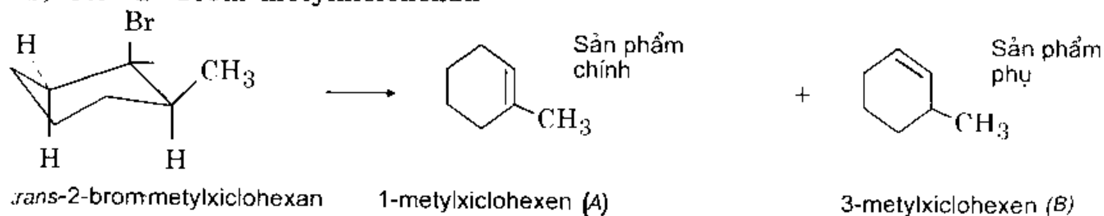
Br_e (không có *trans*– diaxial)

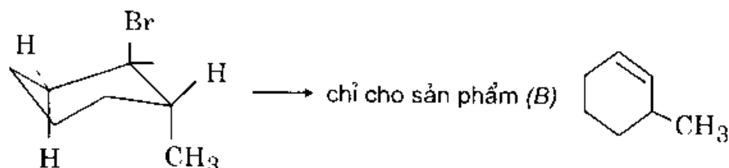


Br_a (*trans* – diaxial)

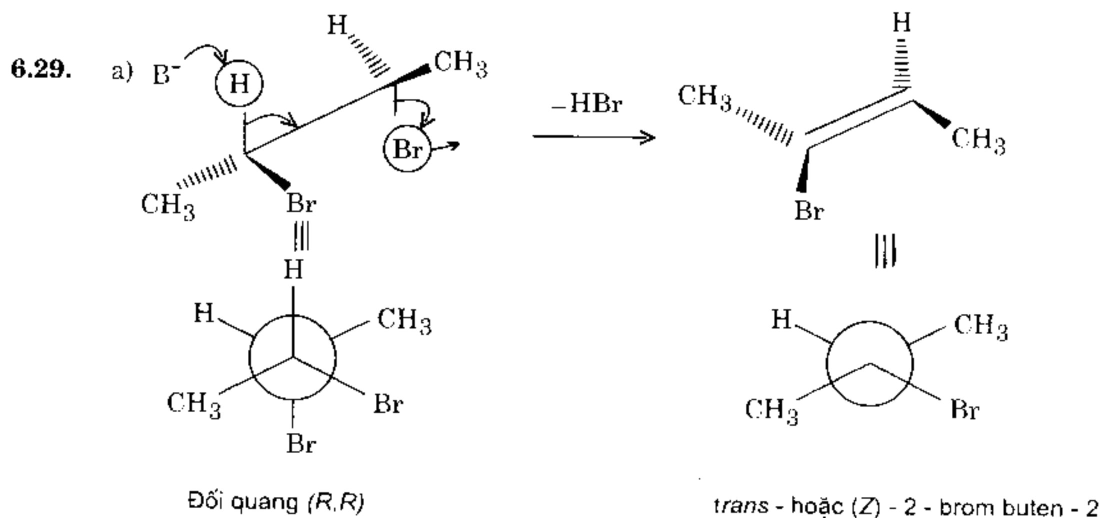
Vì Br_a có phản ứng tách nên Br_e chuyển dần sang Br_a cho đến khi phản ứng kết thúc (có cân bằng của hai dạng *e* và *a*)

b) *Cis*–2–brom metylxiclohexan

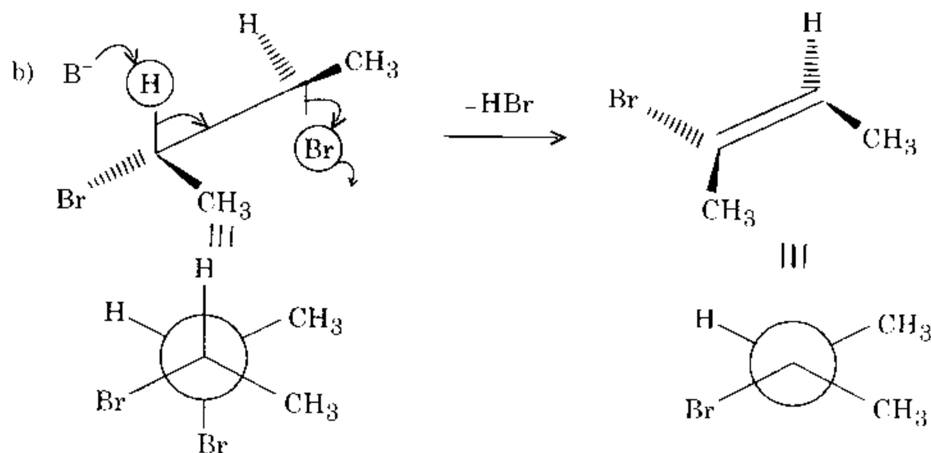




6.29. a)



b)



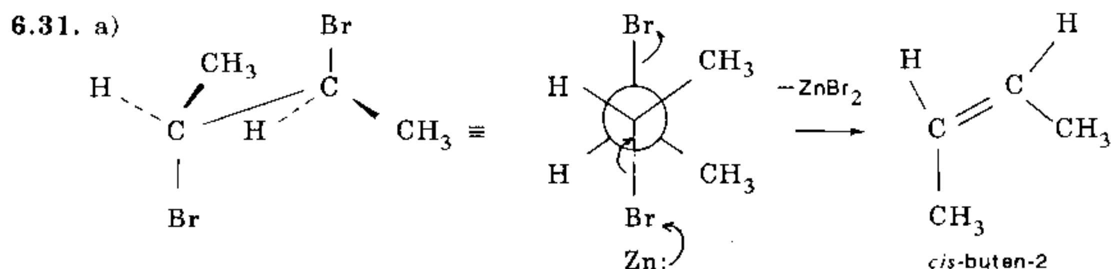
6.30. Đây là phản ứng thế S_N2 với sự quay cấu hình:

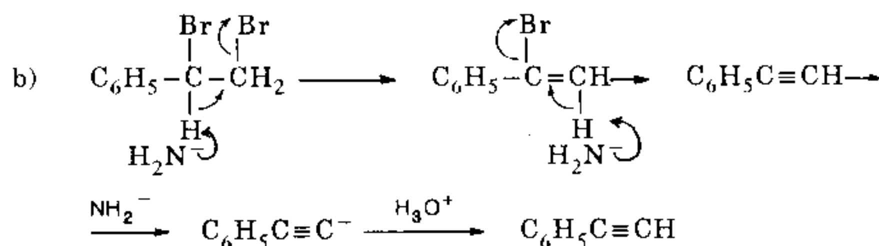
a) (*S*) – $CH_3CH(OCH_3)CH_2CH_3$

b) (*R*) – $CH_3CH(OCH_3)CH_2CH_3$

c) *rax. trans*–4–etylxiclohexanol.

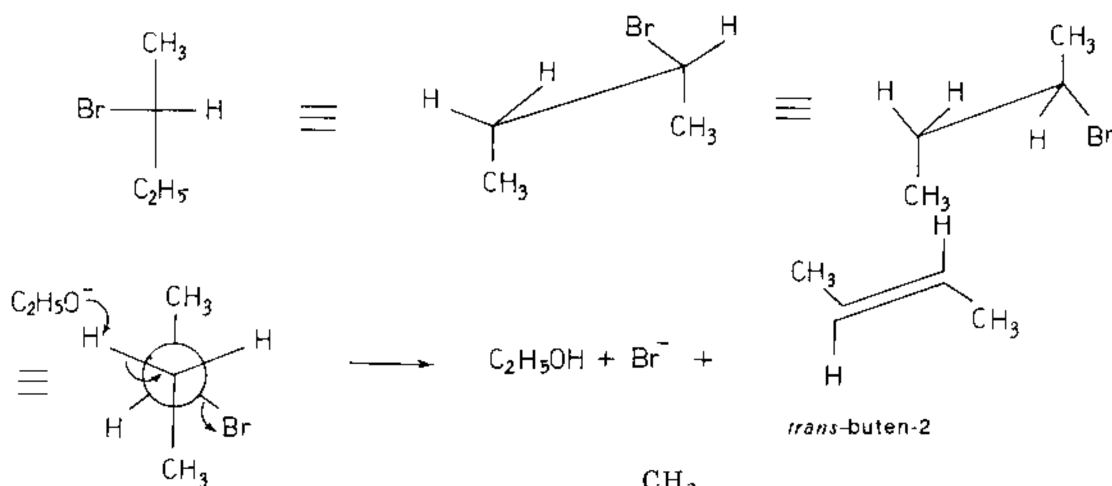
6.31. a)



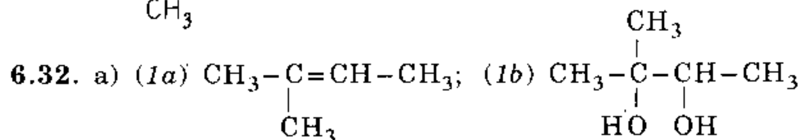


Vì H axetilenic có tính axit và trong điều kiện dư $NaNH_2$ sẽ tạo muối natri, nên để tách sản phẩm cuối cùng cần phải axit hóa.

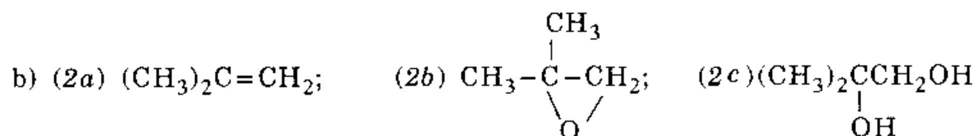
c)



6.32. a) (*1a*) $CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3$; (*1b*) $CH_3-C(CH_3)(OH)-CH(OH)-CH_3$



b) (*2a*) $(CH_3)_2C=CH_2$; (*2b*) $CH_3-C(CH_3)-CH_2$ (epoxit, cầu O); (*2c*) $(CH_3)_2C(OH)CH_2OH$



c) *(3a)* $CH_3CH = CH-C_2H_5$; *(3b)* $CH_3CH_2CHClC_2H_5$

(3c) $CH_3CH_2CH(OH)C_2H_5$; *(3d)* $CH_3CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH(C_2H_5)_2$

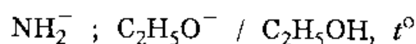
d) *(4a)* $CH_3CH = CH_2$; *(4b)* $CH_3CH_2CH_2Br$; *(4c)* *n*−hexan

e) *(5a)* buten−1 ; *(5b)* butanol−1

f) *(6a)* $CH_3CH = CH_2$; *(6b)* $BrCH_2CH = CH_2$; *(6c)* $HOCH_2CH = CH_2$

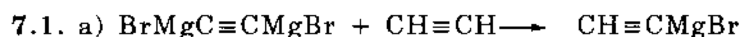
6.33. Chất vừa có tính ái nhân tốt vừa có tính bazơ yếu sẽ có khuynh hướng cho phản ứng S_N2, đó là I^- ; CH_3NH_2 ; CH_3S^-.

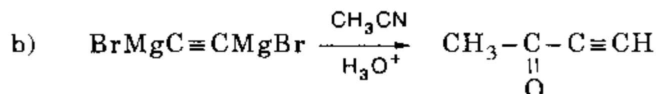
Chất vừa có tính ái nhân yếu vừa có tính bazơ mạnh có khuynh hướng cho phản ứng tách E2, đó là

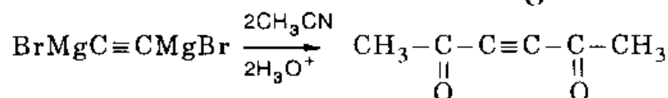


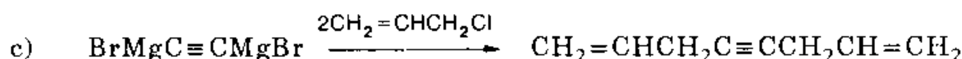
$$NH_2^- \ ; \ C_2H_5O^- \ / \ C_2H_5OH, \ t^o$$

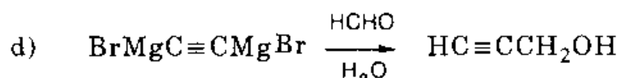
7. HỢP CHẤT CƠ MAGIE

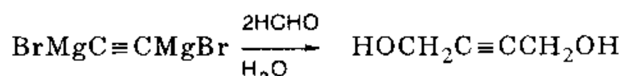
7.1. a)


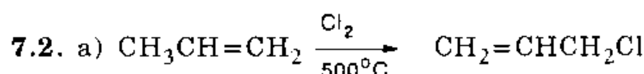
b)


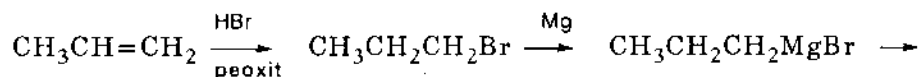


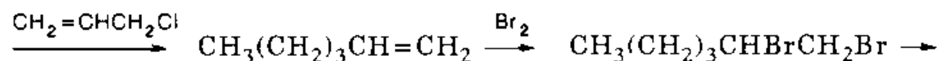
c)


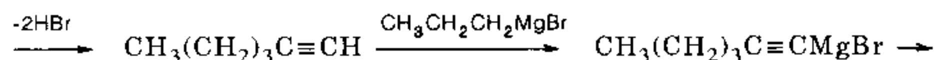
d)


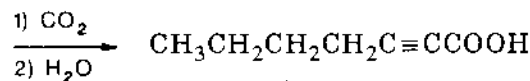


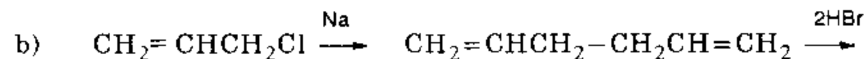
7.2. a)


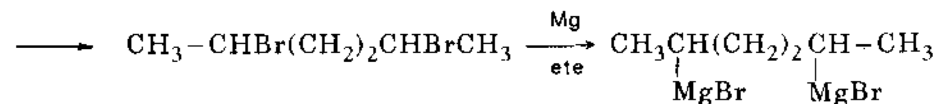


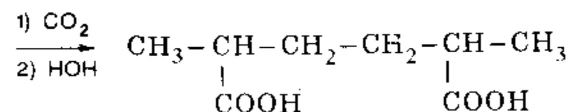


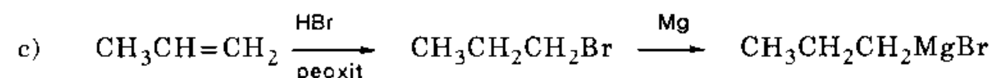


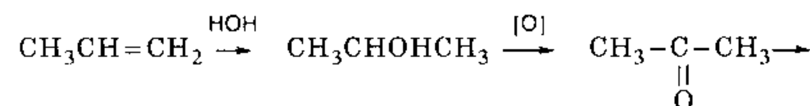


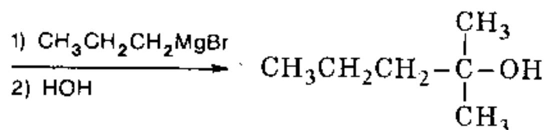
b)


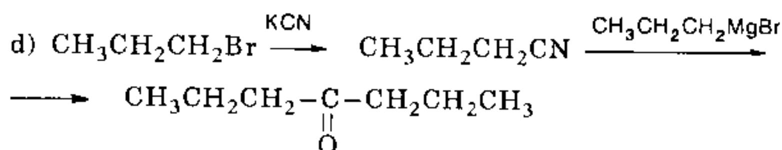


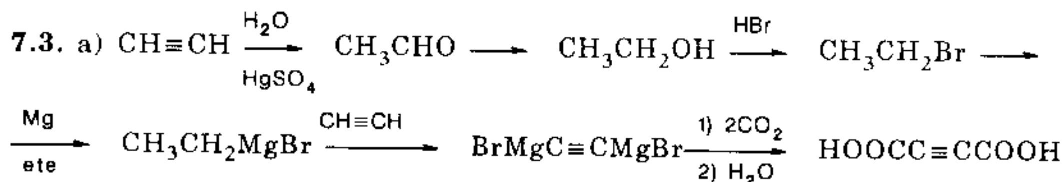


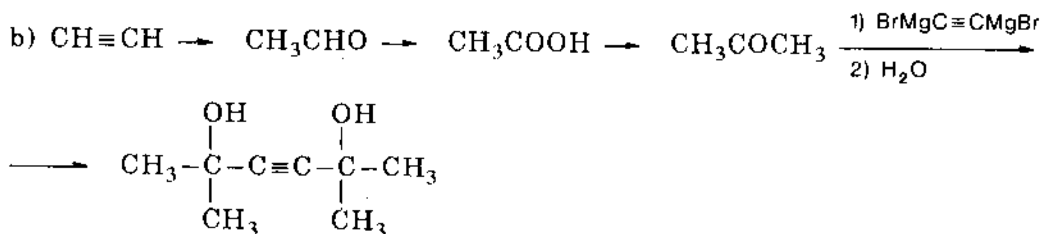
c)


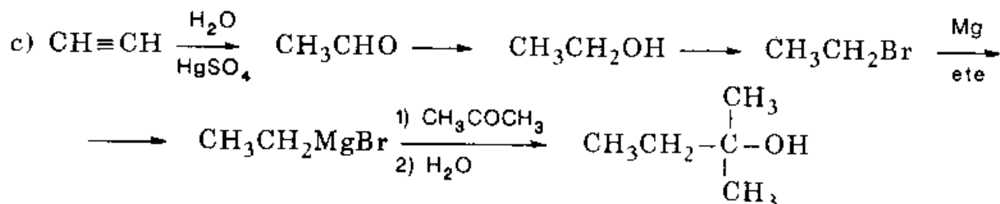


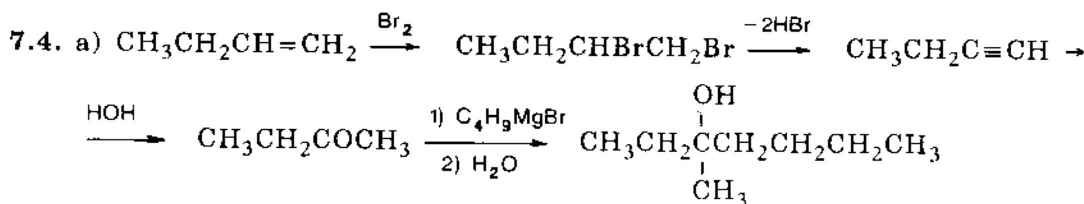

1) CH3CH2CH2MgBr
2) HOH
CH3CH2CH2-C(CH3)(CH3)-OH

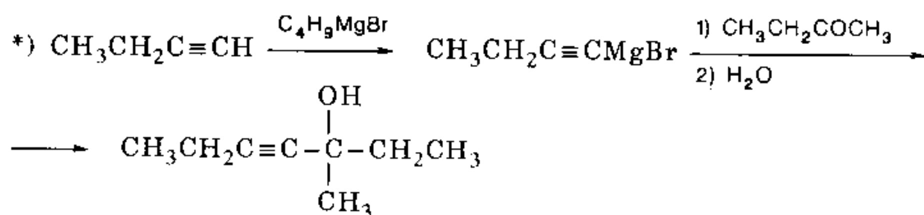

d) CH3CH2CH2Br
KCN
CH3CH2CH2CN
CH3CH2CH2MgBr
CH3CH2CH2-C(=O)-CH2CH2CH3


7.3. a) CH≡CH
H2O
HgSO4
CH3CHO
CH3CH2OH
HBr
CH3CH2Br
Mg
ete
CH3CH2MgBr
CH≡CH
BrMgC≡CMgBr
1) 2CO2
2) H2O
HOOCC≡CCOOH

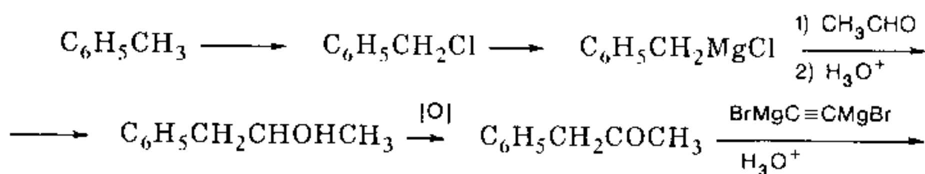

b) CH≡CH
CH3CHO
CH3COOH
CH3COCH3
1) BrMgC≡CMgBr
2) H2O
CH3-C(OH)(CH3)-C≡C-C(OH)(CH3)-CH3

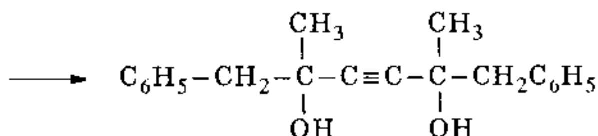

c) CH≡CH
H2O
HgSO4
CH3CHO
CH3CH2OH
CH3CH2Br
Mg
ete
CH3CH2MgBr
1) CH3COCH3
2) H2O
CH3CH2-C(CH3)(CH3)-OH


7.4. a) CH3CH2CH=CH2
Br2
CH3CH2CHBrCH2Br
−2HBr
CH3CH2C≡CH
HOH
CH3CH2COCH3
1) C4H9MgBr
2) H2O
CH3CH2C(OH)(CH3)CH2CH2CH2CH3


*) CH3CH2C≡CH
C4H9MgBr
CH3CH2C≡CMgBr
1) CH3CH2COCH3
2) H2O
CH3CH2C≡C-C(OH)(CH3)-CH2CH3


b) CH≡CH → BrMgC≡CMgBr (xem 7.3.a)

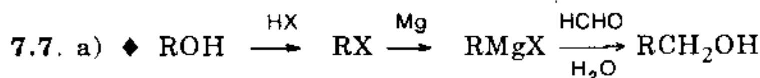

C6H5CH3
C6H5CH2Cl
C6H5CH2MgCl
1) CH3CHO
2) H3O+
C6H5CH2CHOHCH3
[O]
C6H5CH2COCH3
BrMgC≡CMgBr
H3O+

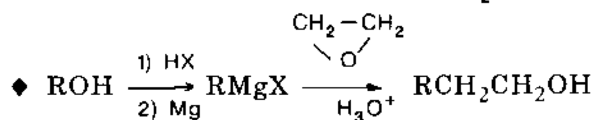


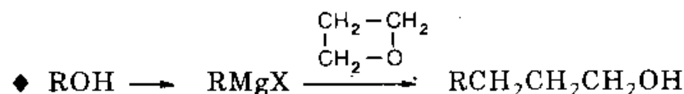
7.5. I. Dietylxeton; II. 3−etylpenten−2.

7.6. Hòa tan hỗn hợp trong ete và thêm một lượng magie vừa đủ. Khi đó iotbenzen chuyển thành phenyl magie iođua. Thêm nước vào hỗn hợp phản ứng, phenyl magie iođua có thể chuyển thành benzen trong khi đó metyl ete của *p*−crezol không bị thay đổi. Hỗn hợp lúc này gồm có benzen (t_s = 80°C) và metyl ete của *p*−crezol (t_s = 175°C) có thể phân tách dễ dàng nhờ chưng cất.

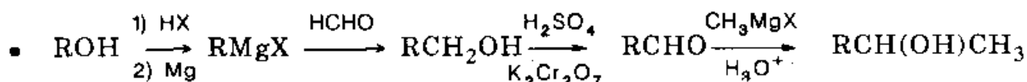
7.7. a)

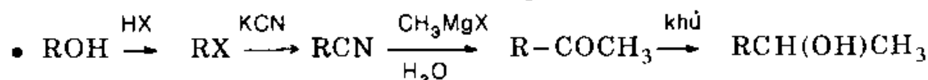




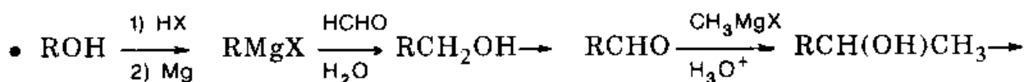


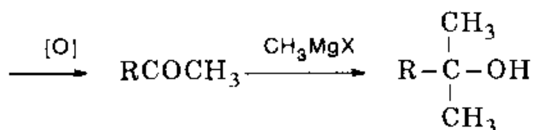
b) ♦ *Điều chế* $RCH(CH_3)OH$

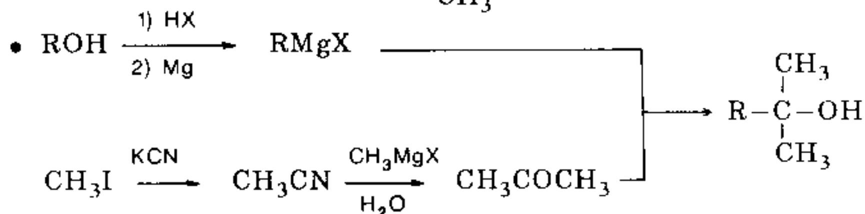




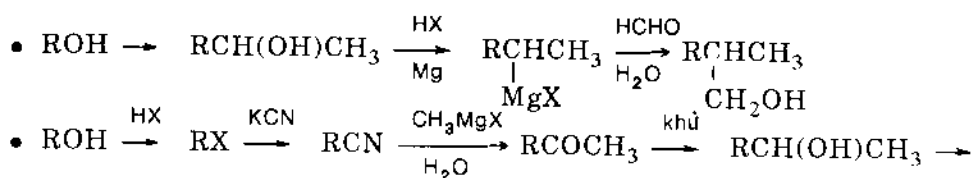
♦ *Điều chế* $RC(CH_3)_2OH$



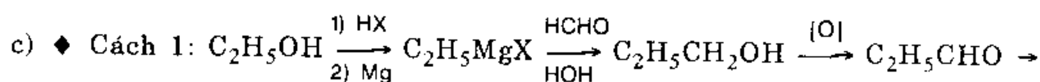


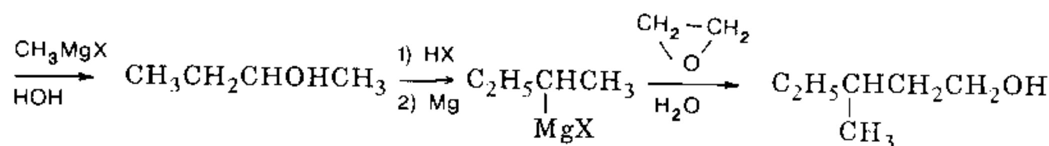


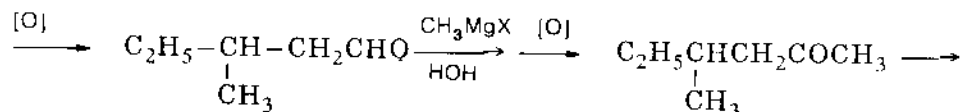
♦ *Điều chế $RCH(CH_3)CH_2OH$*

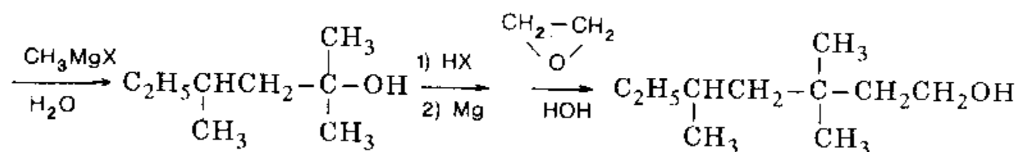


tiếp tục như trên.

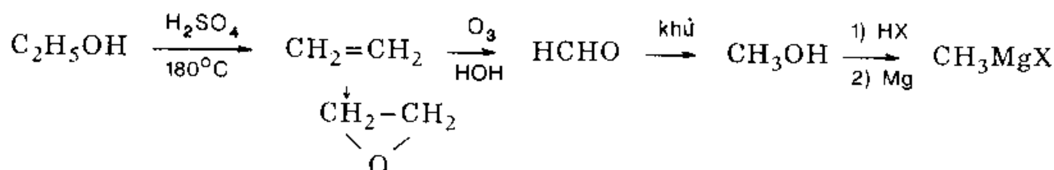


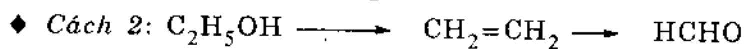


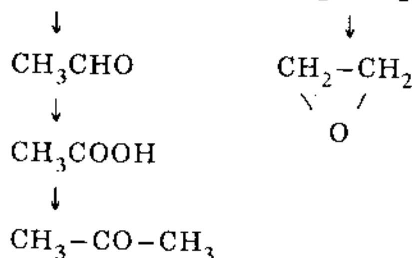


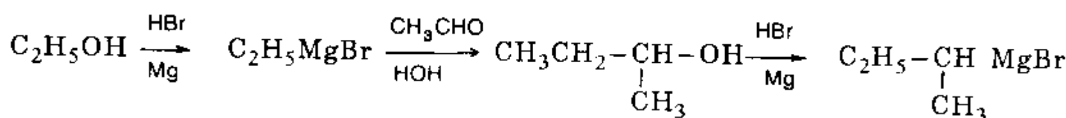


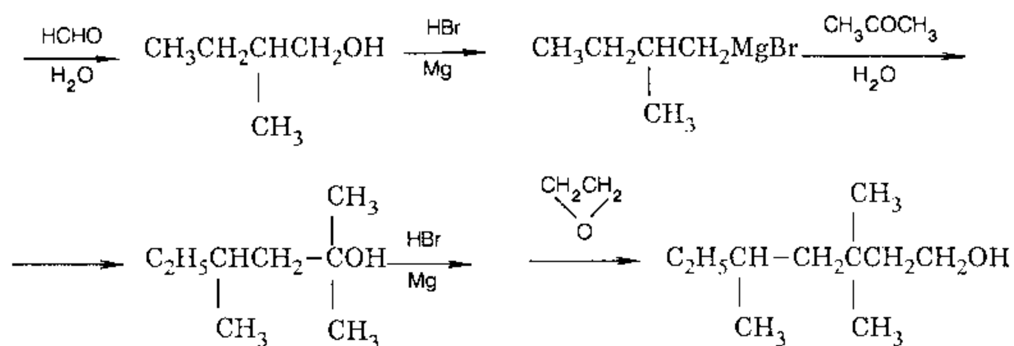
Fomandehit, etilen oxit và CH_3MgX điều chế từ etanol:





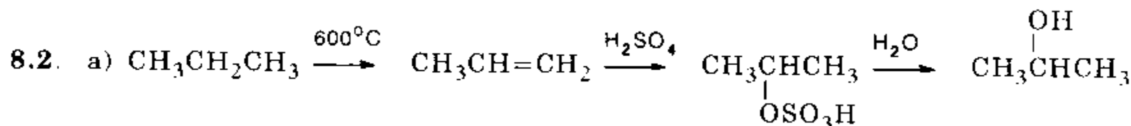




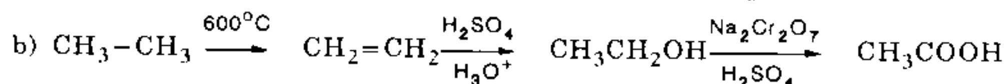

HCHO
H2O
CH3CH2CHCH2OH
CH3
HBr
Mg
CH3CH2CHCH2MgBr
CH3
CH3COCH3
H2O
CH3
C2H5CHCH2–COH
CH3
CH3
HBr
Mg
CH2CH2
O
CH3
C2H5CH–CH2CCH2CH2OH
CH3
CH3

8. ANCOL VÀ PHENOL

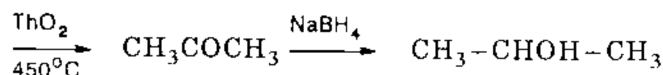
8.2.



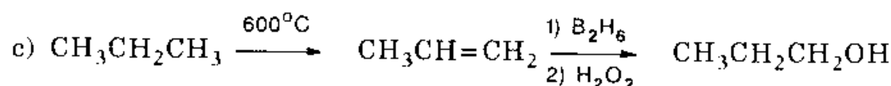
a) $CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{600^oC} CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH(OSO_3H)CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH(OH)CH_3$



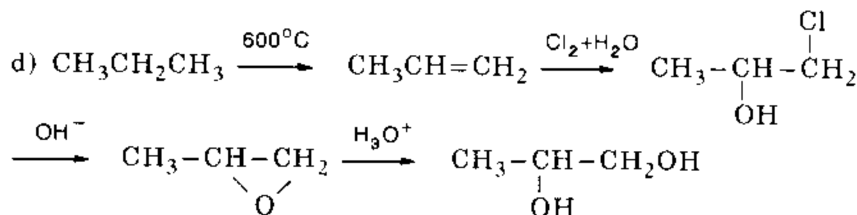
b) $CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{600^oC} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[H_3O^+]{H_2SO_4} CH_3CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{Na_2Cr_2O_7} CH_3COOH$



$\xrightarrow[450^oC]{ThO_2} CH_3COCH_3 \xrightarrow{NaBH_4} CH_3{-}CHOH{-}CH_3$



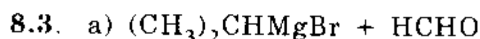
c) $CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{600^oC} CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\ H_2O_2]{1)\ B_2H_6} CH_3CH_2CH_2OH$



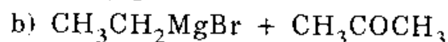
d) $CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{600^oC} CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2+H_2O} CH_3{-}CH(OH){-}CH_2Cl$

$\xrightarrow{OH^-} CH_3{-}CH{-}CH_2$ (epoxit, cầu O) $\xrightarrow{H_3O^+} CH_3{-}CH(OH){-}CH_2OH$

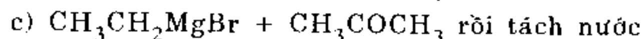
8.3.



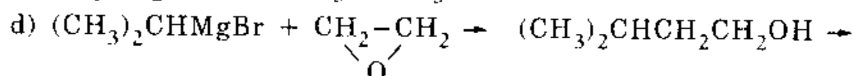
a) $(CH_3)_2CHMgBr + HCHO$



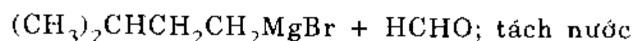
b) $CH_3CH_2MgBr + CH_3COCH_3$



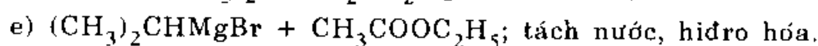
c) $CH_3CH_2MgBr + CH_3COCH_3$ rồi tách nước



d) $(CH_3)_2CHMgBr + CH_2{-}CH_2$ (cầu O) $\rightarrow (CH_3)_2CHCH_2CH_2OH \rightarrow$



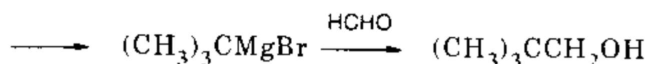
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2MgBr + HCHO$; tách nước



e) $(CH_3)_2CHMgBr + CH_3COOC_2H_5$; tách nước, hiđro hóa.

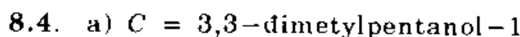


f) $CH_3COCH_3 + CH_3MgI \rightarrow (CH_3)_3COH \rightarrow (CH_3)_3CBr \rightarrow$

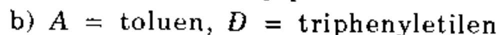


$\longrightarrow (CH_3)_3CMgBr \xrightarrow{HCHO} (CH_3)_3CCH_2OH$

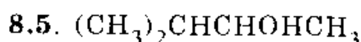
8.4.



a) C = 3,3–dimetylpentanol–1

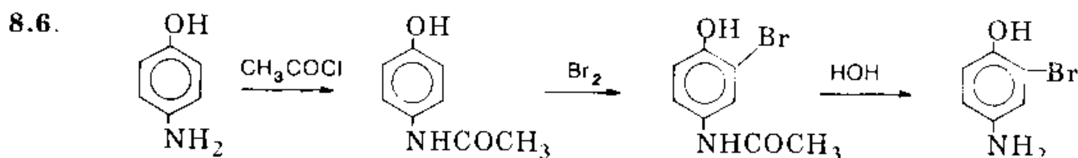


b) A = toluen, D = triphenyletilen

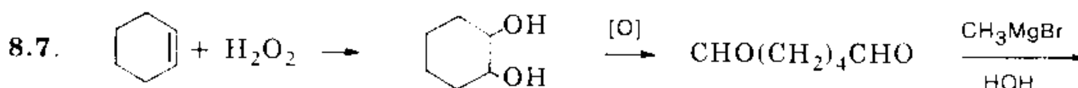


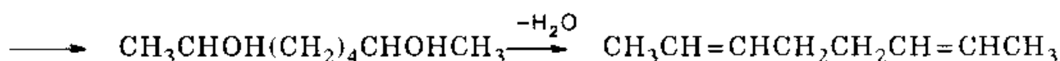
8.5. $(CH_3)_2CHCHOHCH_3$

8.6.



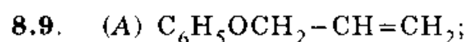
8.7.

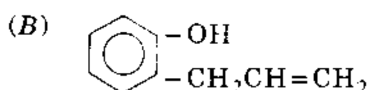


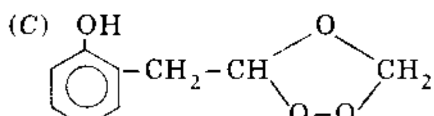


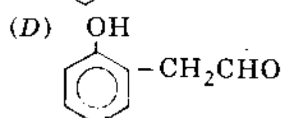
8.8. Khi đehiđrat hóa thành đien, oxi hóa tiếp theo bằng axit cromic, điol đầu tiên cho đixeton C_6; còn điol thứ hai cho điaxit C_6.

8.9. (*A*) $C_6H_5OCH_2-CH=CH_2$;



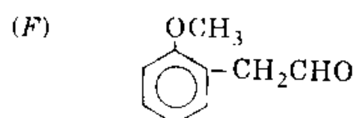
(*B*)


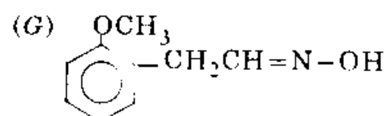
(*C*)


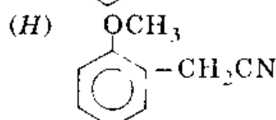
(*D*)


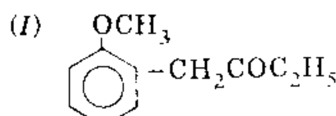
(*E*) HCHO

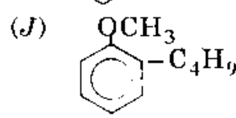


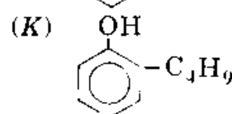
(*F*)


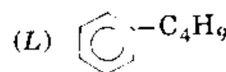
(*G*)


(*H*)


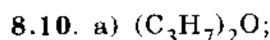
(*I*)


(*J*)


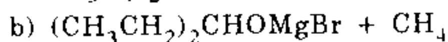
(*K*)


(*L*)


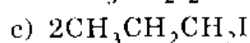
8.10. a) $(C_3H_7)_2O$;



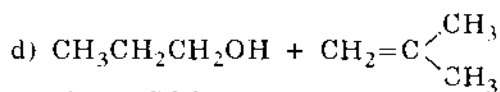
b) $(CH_3CH_2)_2CHOMgBr + CH_4$



c) $2CH_3CH_2CH_2I$



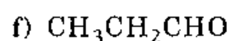
d) $CH_3CH_2CH_2OH + CH_2=C(CH_3)_2$

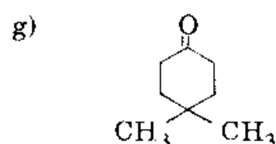


e) $(CH_3)_3COCH_2CH_2CH_3$

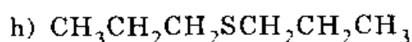


f) CH_3CH_2CHO

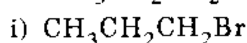


g)


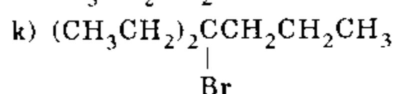
h) $CH_3CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_3$



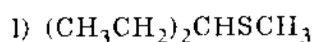
i) $CH_3CH_2CH_2Br$



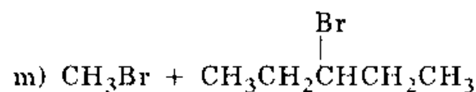
k) $(CH_3CH_2)_2CBrCH_2CH_2CH_3$

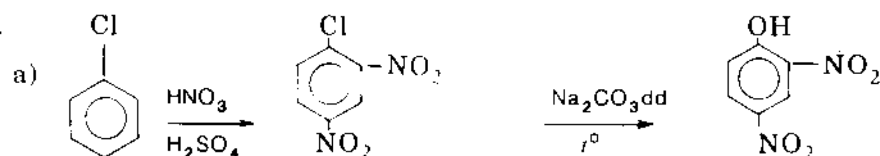


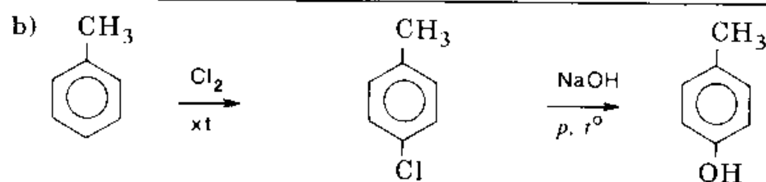
l) $(CH_3CH_2)_2CHSCH_3$



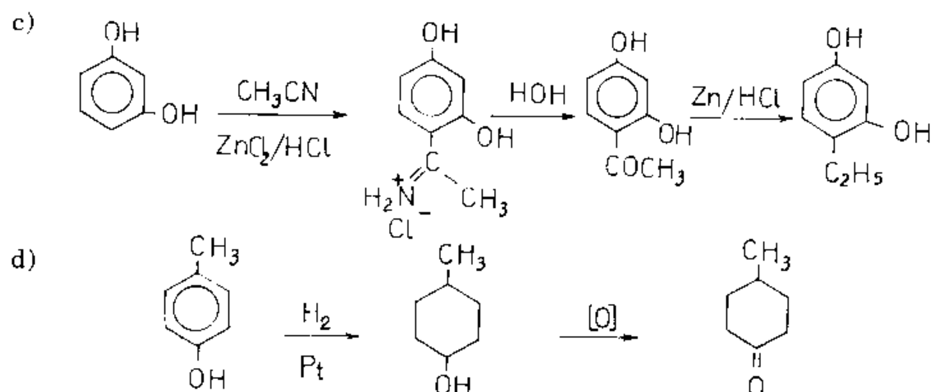
m) $CH_3Br + CH_3CH_2CHBrCH_2CH_3$

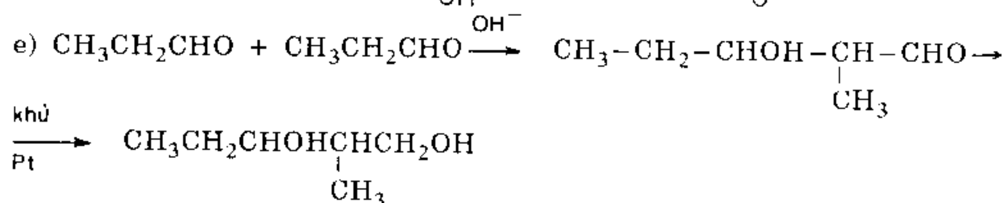


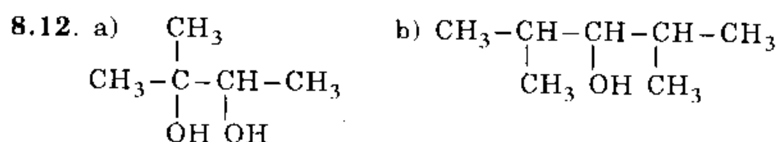
8.11. a)


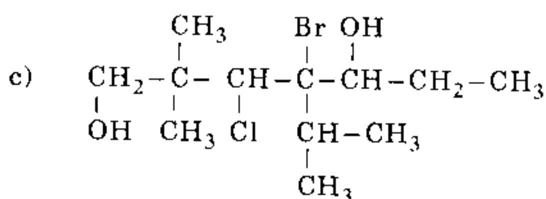
b)


hoặc nitro hóa toluen và chuyển thành phenol thông qua muối diazoni

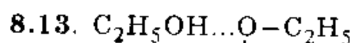
c)


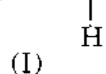


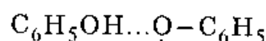


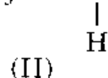
8.12. a)


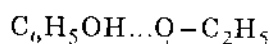
8.13.

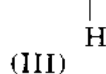


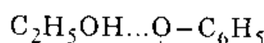


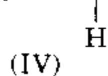












Dạng III bền vững nhất vì nguyên tử hiđro trong nhóm OH của phenol có tính axit lớn hơn của ancol và nguyên tử oxi trong nhóm OH của ancol lại có tính bazơ lớn hơn của phenol.

8.14. a) Không có vinylancol vì vậy không thể có *1*. Giả sử có vinyl clorua thì *2* gây trùng hợp.

b) *1* được, *2* sai vì halogenua bị khử thành hiđrocacbon no.

c) *1* sai vì Cl_2 oxi hóa, Cl_2 cũng không ưu tiên tấn công C số 3; *2* sai vì hợp chất Grinha sẽ phản ứng với chính nó.

8.15. a) $C_2H_5OH + SOCl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + SO_2 + HCl$

b) $CH_2{=}CHCH_2OH$ + HCl đậm đặc $\rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + H_2O$

c) $CH_2{=}CHCH_2OH$ + 2HCl khí $\rightarrow CH_3CHClCH_2Cl + H_2O$

d) $LiAlH_4 + 4(CH_3)_2CO \rightarrow [(CH_3)_2CHO]_4AlLi \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2CHOH$

e) 3 (xiclopentyl)$-OH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow$ 3 (xiclopentyl)$=O + 7H_2O + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3$

8.16. a) $CH_3CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} CH_3CH_2Cl \xrightarrow[etanol]{KOH} CH_2{=}CH_2$

$CH_3CH_2Cl \xrightarrow{Mg} CH_3CH_2MgCl$; $CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_2{-}CH_2$ (vòng epoxit, cầu O)

$CH_3CH_2MgCl \xrightarrow[H_2O]{CH_2-CH_2 \text{ (epoxit)}} CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[H^+,\ t^o]{-H_2O} CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \rightarrow$

$\xrightarrow{O_3} \xrightarrow{Zn} CH_3CH_2CHO \xrightarrow[H_2O]{NaBH_4} CH_3CH_2CH_2OH$

b) $CH_3CH_3 \xrightarrow[Cl_2]{h\nu} CH_3CH_2Cl \xrightarrow[\text{kiềm}]{(CH_3)_2SO} CH_3CHO$

$CH_3CH_2Cl \xrightarrow[etanol]{KOH} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{O_3} \xrightarrow[H^+]{Zn} CH_2O \xrightarrow{NaBH_4} CH_3OH \xrightarrow{SOCl_2}$

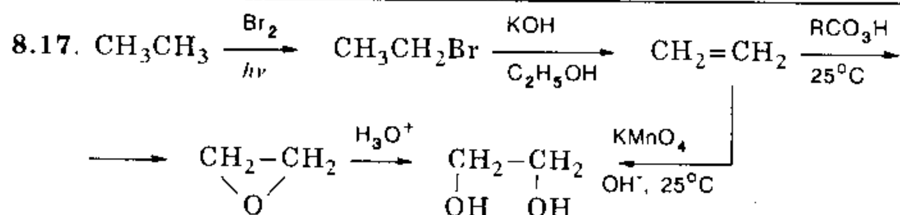
$\longrightarrow CH_3Cl \xrightarrow[ete]{Mg} CH_3MgCl \xrightarrow{CH_3CHO} \xrightarrow{H_2O} CH_3CHOHCH_3 \xrightarrow[t^o]{-H_2O}$

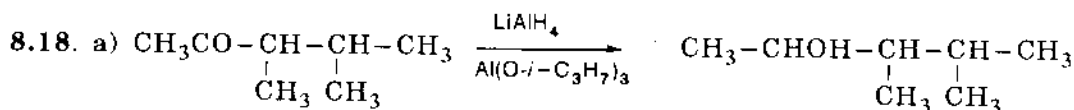
$\longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[THF]{BH_3} \xrightarrow[OH^-]{H_2O_2} CH_3CH_2CH_2OH$

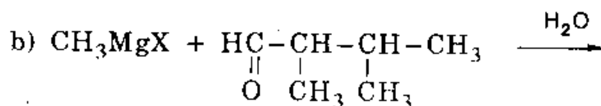
c) $CH_3MgCl + CH_2{-}CH_2$ (vòng epoxit, cầu O)

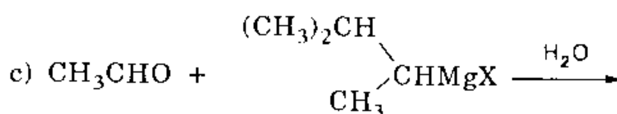
d) $CH_3CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} CH_3CH_2Br \xrightarrow[ete]{Mg} \xrightarrow{CO_2} CH_3CH_2COOMgBr \xrightarrow{H_3O^+}$

$\longrightarrow CH_3CH_2COOH \xrightarrow[ete]{LiAlH_4} CH_3CH_2CH_2OH$

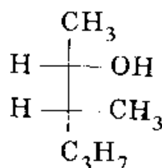




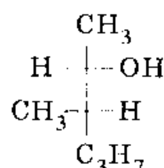




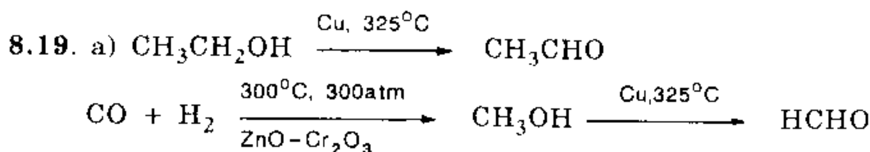
2 dạng đồng phân

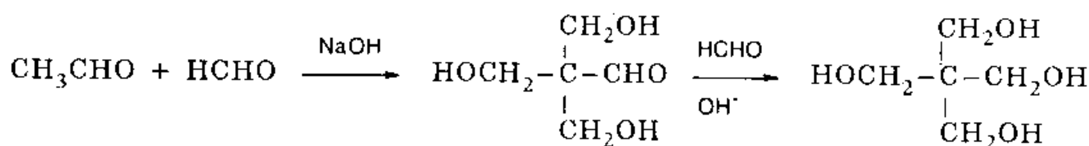


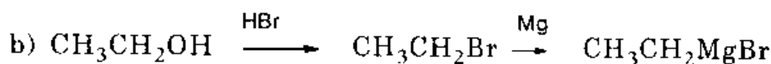
erythro

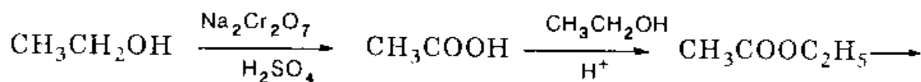


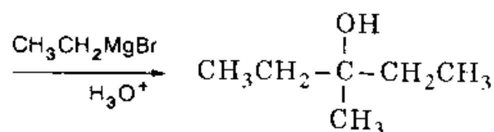
threo

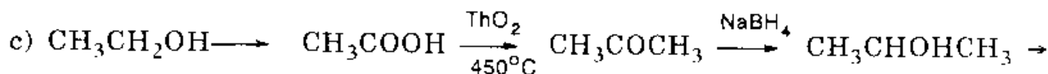


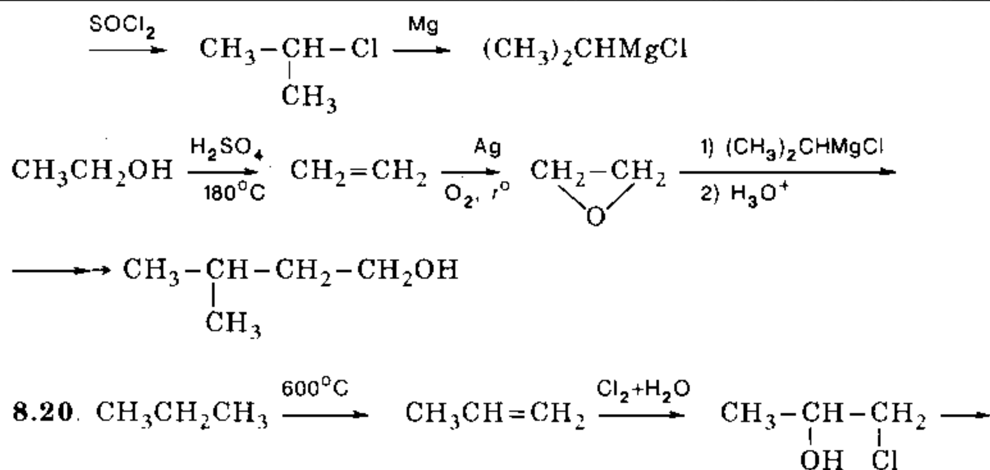




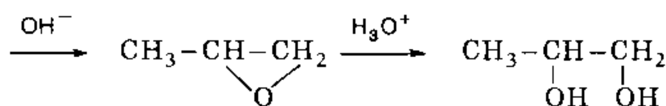


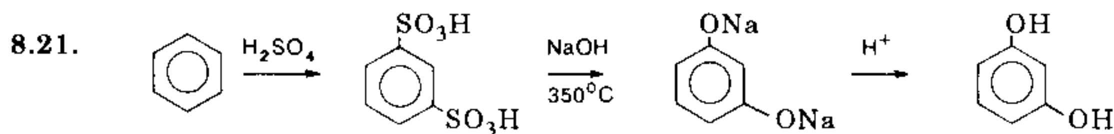




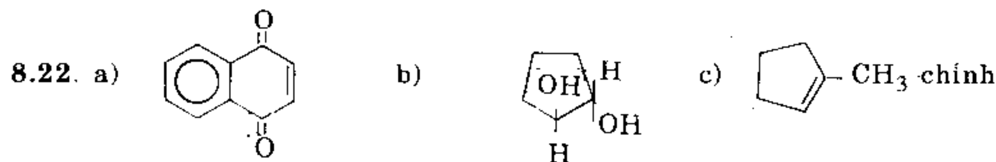


8.20.



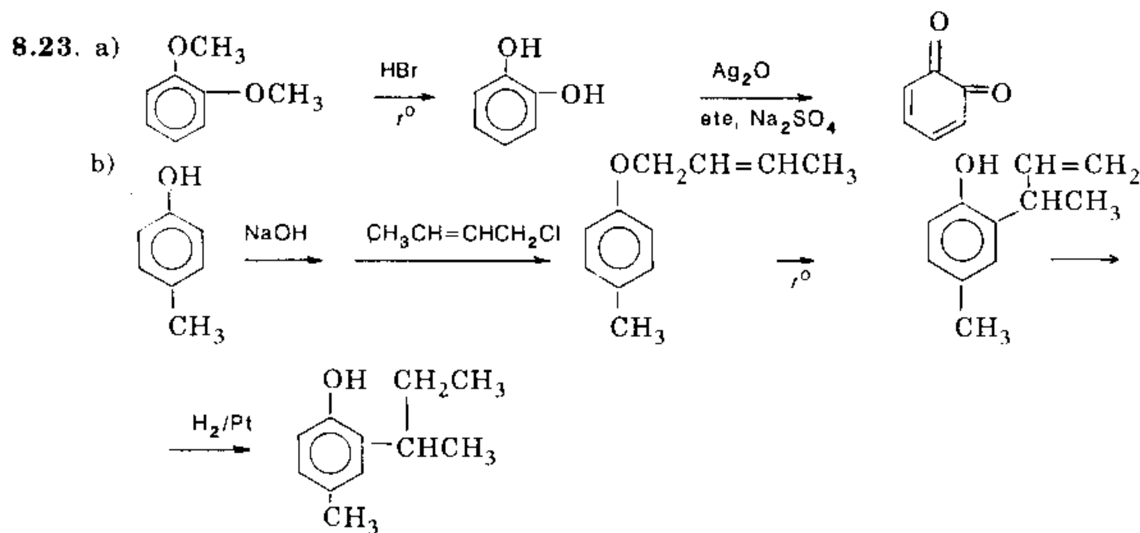


8.21.

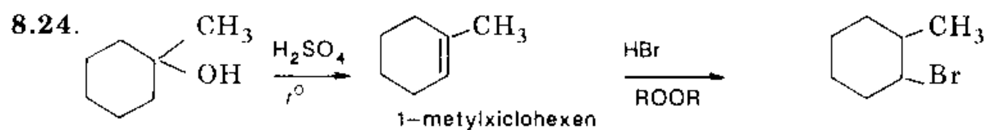


8.22. a) b) c) $-CH_3$ chính

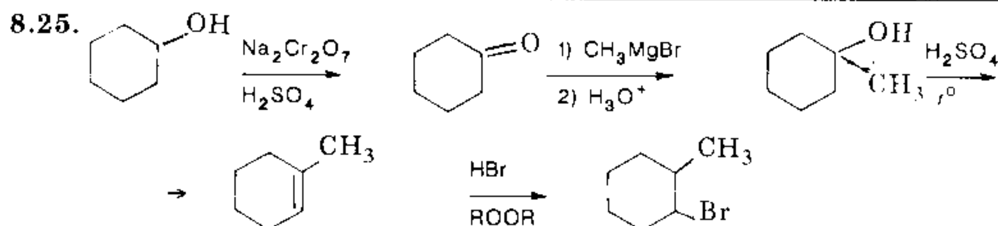
8.23. a) b)



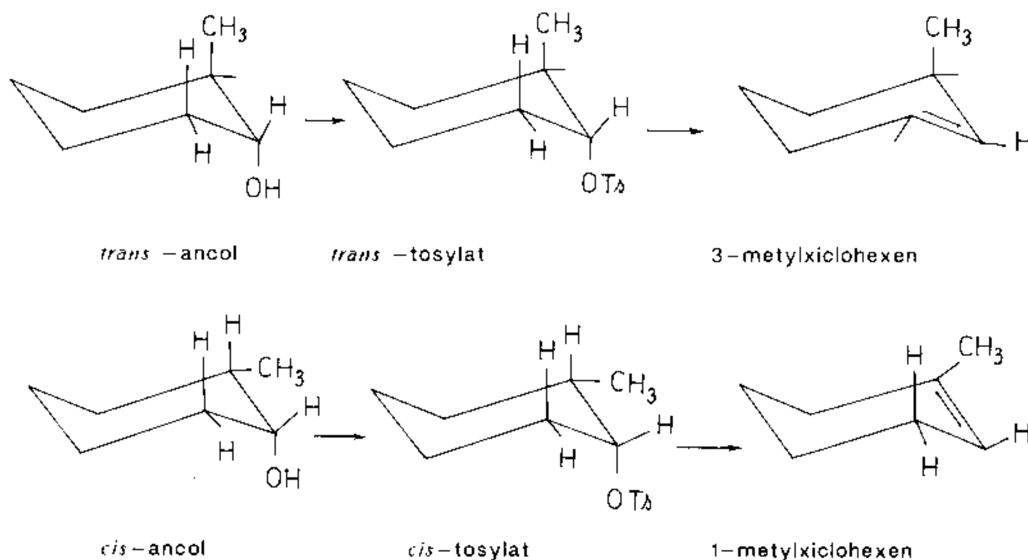
8.24.



8.25.



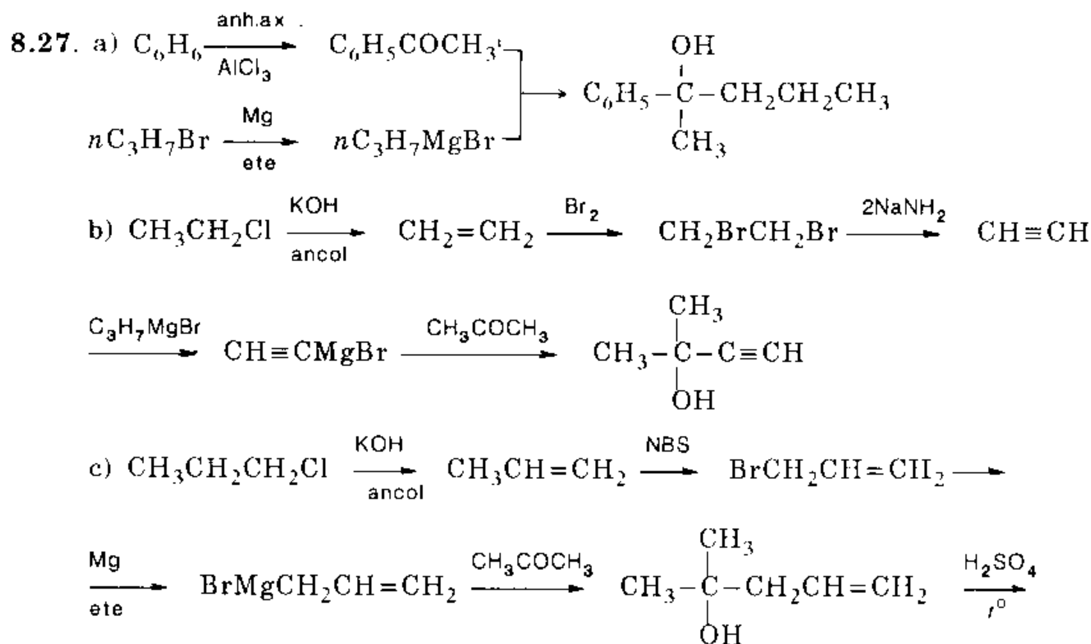
8.26. Mỗi một tosylat giữ nguyên cấu hình của ancol mà từ đó nó được tạo thành. Sự tách với etylat là tách *E2*, đòi hỏi đồng phẳng và OTs và H phải ở vị trí *trans*.

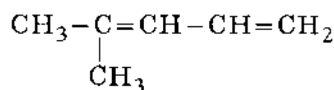


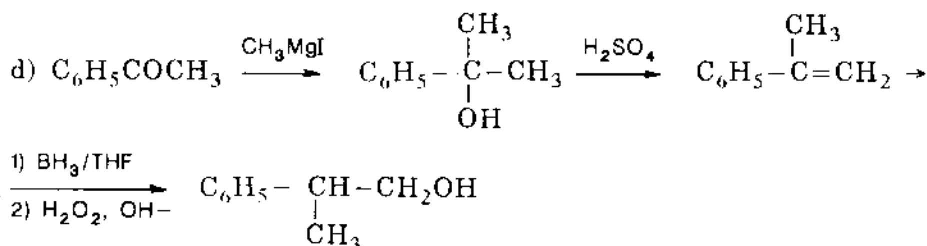
trans –ancol *trans* –tosylat 3–metylxiclohexen

cis–ancol *cis*–tosylat 1–metylxiclohexen

8.27.

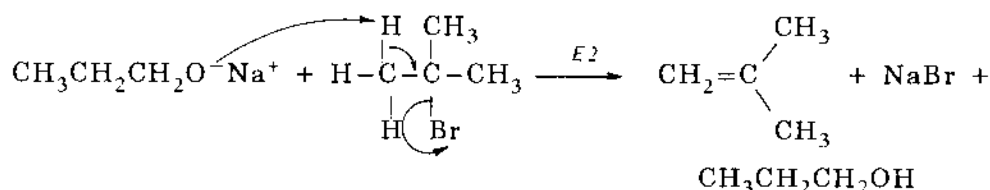




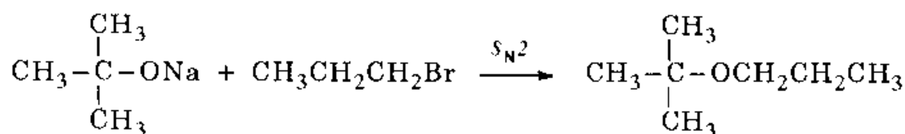


8.28. a) Phản ứng thế S_N2 không thực hiện với ankyl halogenua bậc ba.

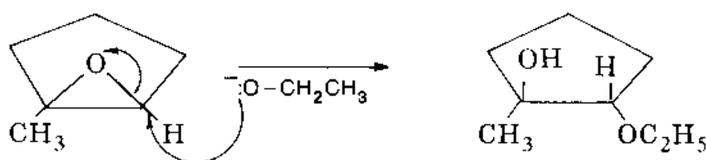
b) Ionancolat là một bazơ mạnh, đó là tác nhân nucleophin và phản ứng tách chiếm ưu thế:



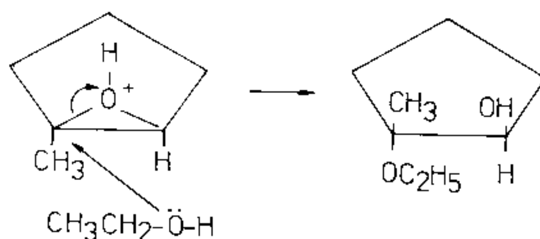
c) Phương pháp tổng hợp tốt hơn đó là dùng phân tử phản ứng S_N2 có nhóm ankyl ít cản trở hơn và ancolat có nhóm ankyl cản trở nhiều hơn.



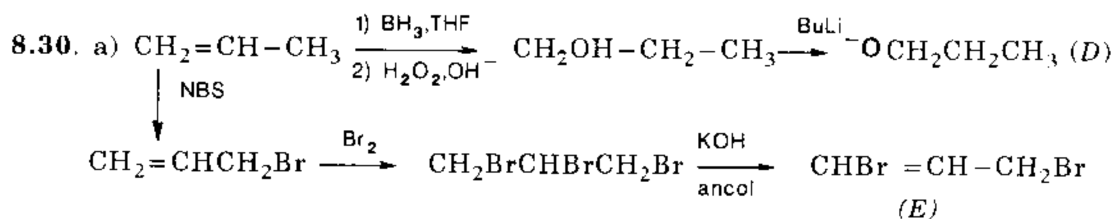
8.29. a) Natri etylat tấn công vào C bậc hai ít bị cản trở không gian hơn để cho sản phẩm là (*E*)−2−etoxi−1−metyl−xiclopentanol



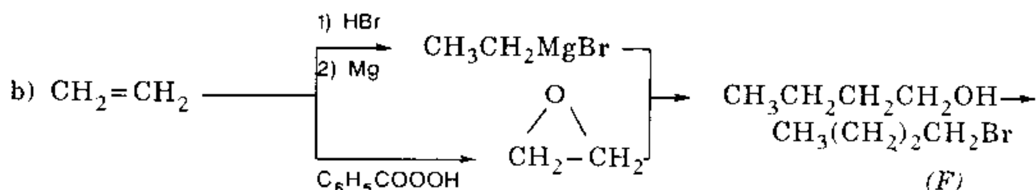
b) Dưới tác dụng của axit, ancol sẽ tấn công vào nguyên tử cacbon bậc ba ái electron hơn của epoxit đã được proton hóa. Sản phẩm là (*E*)−2−etoxi−2−metylxiclopentanol

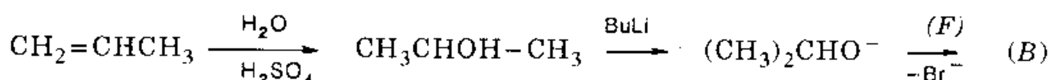


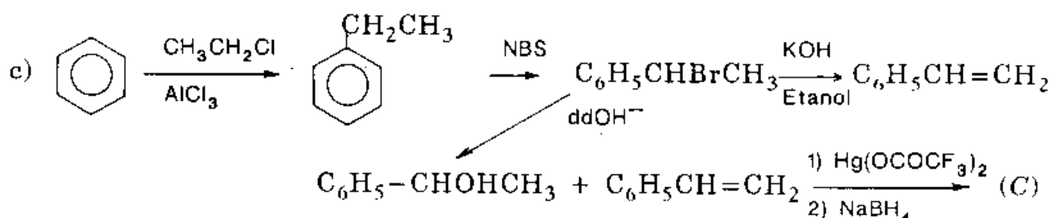
8.30. a)



(D) + (E) (brom anlylic phản ứng) → (A)







8.31. a) Xiclohexylmetanol;

b) 2–xiclopentylpentanol–2;

c) 2–metyl–1–phenylpropanol–1;

d) Metan + 3–hiđroxixiclohexanon;

e) 5–phenylnonanol–5;

f) Triphenylmetanol;

g) 1,1–điphenylpropanol–1;

h) 3–(2–hiđroxietyl)xiclohexanol;

i) Chỉ khử xeton, không khử este;

j) Isobutylancol;

k) Ancol bậc ba;

l) Ancol bậc hai;

m) Xiclohexan;

n) (2*S*, 3*S*) – hexanđiol–2,3 + đối quang;

o) (2*S*, 3*R*) – hexanđiol–2,3 + đối quang;

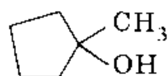
p) Heptađien–1,4.

8.32. a) Hexanol–1, diện tích bề mặt rộng;

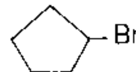
b) Hexanol–2, có liên kết hiđro;

c) Hexandiol–1,5, hai nhóm OH.

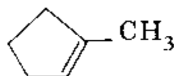
8.33. (*A*)



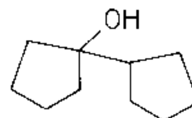
E)



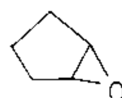
(*B*)



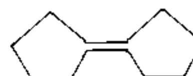
F)



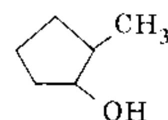
(*C*)



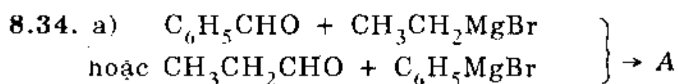
G)



(*D*)

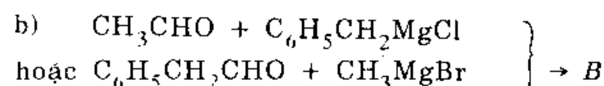


8.34. a)



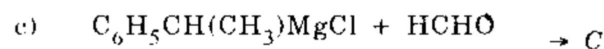
$C_6H_5CHO + CH_3CH_2MgBr$
hoặc $CH_3CH_2CHO + C_6H_5MgBr$ $\Big\} \rightarrow A$

b)



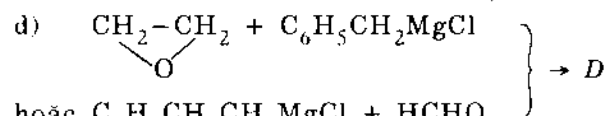
$CH_3CHO + C_6H_5CH_2MgCl$
hoặc $C_6H_5CH_2CHO + CH_3MgBr$ $\Big\} \rightarrow B$

c)



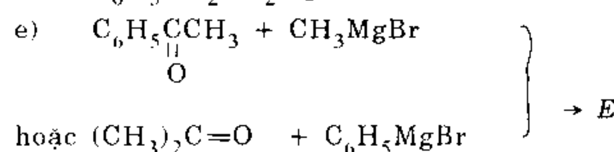
$C_6H_5CH(CH_3)MgCl + HCHO \rightarrow C$

d)



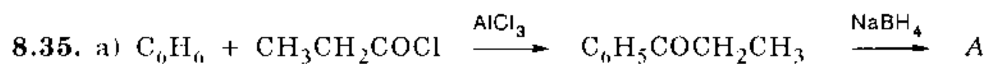
$CH_2{-}CH_2$ (cầu O) $+ C_6H_5CH_2MgCl$
hoặc $C_6H_5CH_2CH_2MgCl + HCHO$ $\Big\} \rightarrow D$

e)



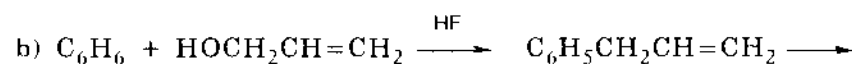
$C_6H_5C(=O)CH_3 + CH_3MgBr$
hoặc $(CH_3)_2C{=}O + C_6H_5MgBr$ $\Big\} \rightarrow E$

8.35. a)

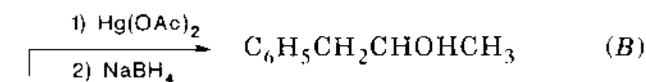


$$C_6H_6 + CH_3CH_2COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_2CH_3 \xrightarrow{NaBH_4} A$$

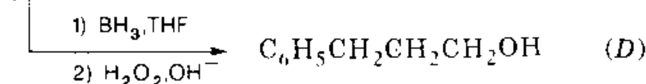
b)



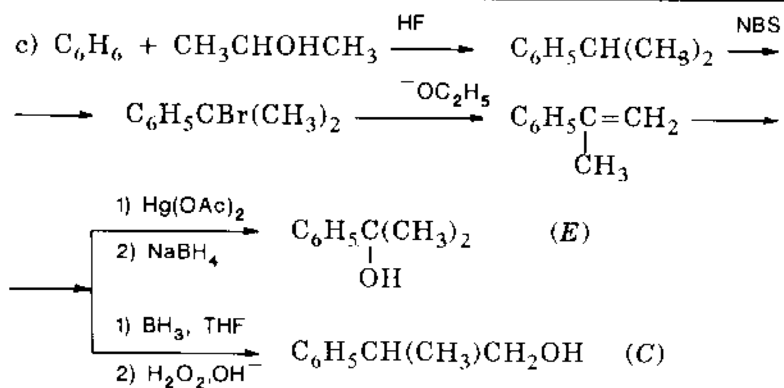
$$C_6H_6 + HOCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{HF} C_6H_5CH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow$$



$$\xrightarrow[2)\ NaBH_4]{1)\ Hg(OAc)_2} C_6H_5CH_2CHOHCH_3 \quad (B)$$

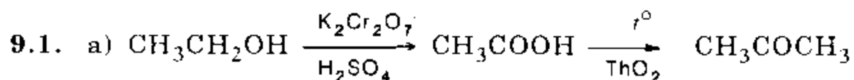


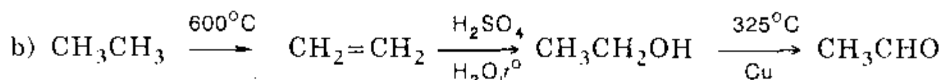
$$\xrightarrow[2)\ H_2O_2, OH^-]{1)\ BH_3, THF} C_6H_5CH_2CH_2CH_2OH \quad (D)$$

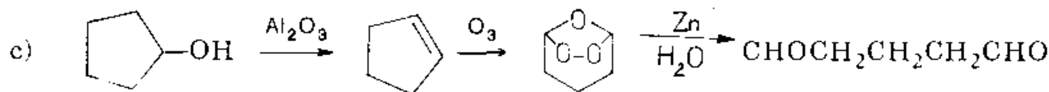

c) C_6H_6 + $CH_3CHOHCH_3$ HF $C_6H_5CH(CH_3)_2$ NBS
$C_6H_5CBr(CH_3)_2$ $^-OC_2H_5$ $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$
1) $Hg(OAc)_2$
2) $NaBH_4$
$C_6H_5C(OH)(CH_3)_2$ (E)
1) BH_3, THF
2) H_2O_2, OH^-
$C_6H_5CH(CH_3)CH_2OH$ (C)

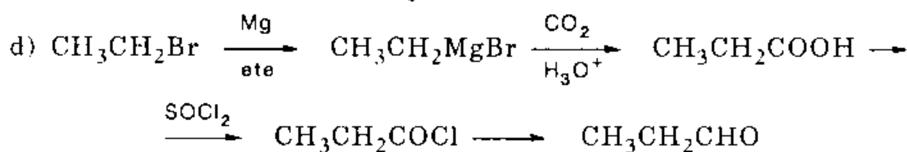
9. ANĐEHIT VÀ XETON

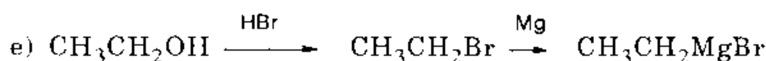
9.1.

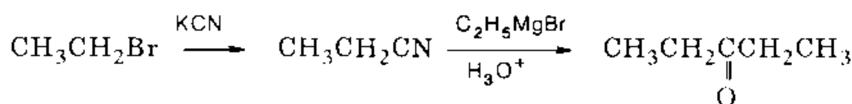


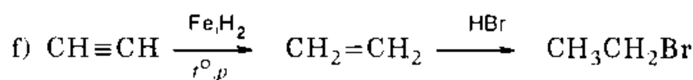


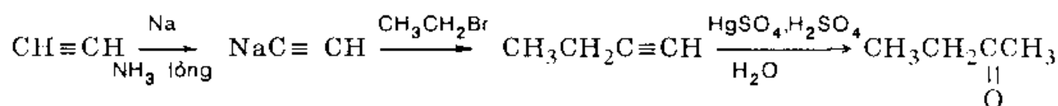




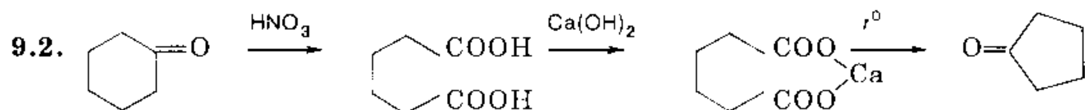


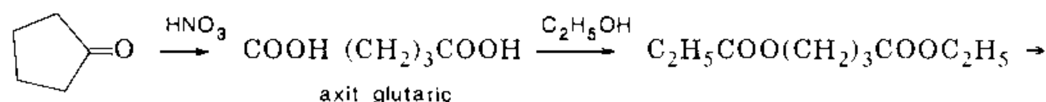


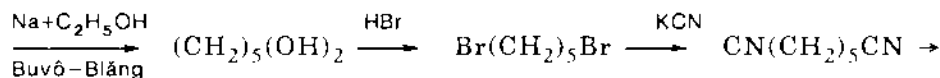


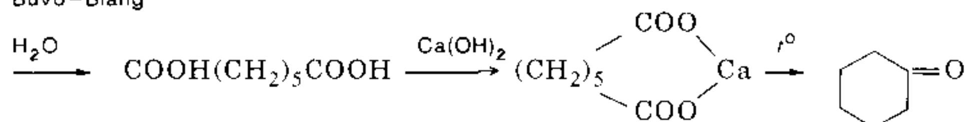


9.2.

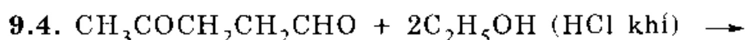


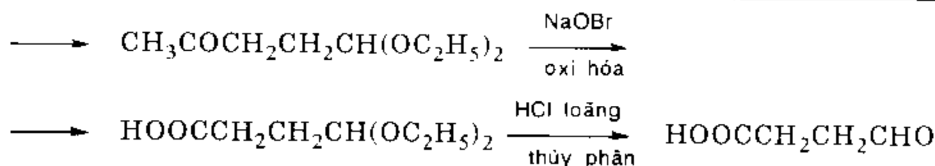






9.3. Cloral > axetanđehit > axeton > đietylxeton > điisopropylxeton. Cloral cho sản phẩm cộng bền với nước và với NH_2OH, điisopropylxeton không cộng isopropyl magie bromua.





$$\longrightarrow CH_3COCH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{oxi hóa}]{\text{NaOBr}}$$

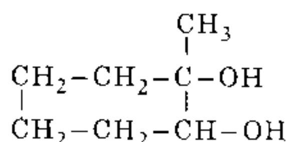
$$\longrightarrow HOOCCH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{thủy phân}]{\text{HCl loãng}} HOOCCH_2CH_2CHO$$

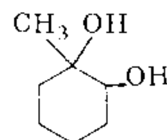
9.5. $(CH_3)_2CHCHOHCH_3$

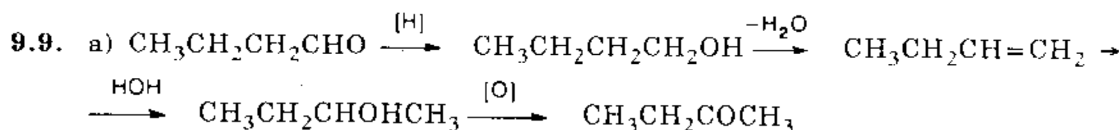
9.6. $CH_3COCH_2CH_2CHO$

9.7. Vinylxiclopentan.

9.8. Sự tạo thành monoaxetat chứng tỏ có mặt nhóm ancol bậc một hay bậc hai; không phản ứng với phenylhiđrazin chứng tỏ nguyên tử oxi thứ hai không phải của nhóm cacbonyl. Phản ứng với chì tetraaxetat đó là sự phân hủy glicol thành hai nhóm cacbonyl; bởi vì những nhóm cacbonyl này ở trong cùng một phân tử (*C*), nhóm glicol phải là một bộ phận của vòng. Phản ứng dương của Felinh chỉ ra rằng ít nhất có một nhóm cacbonyl là anđehit, còn sự tạo thành iođofom cho thấy sự có mặt của nhóm metylxeton. Axit ađipic $HOOC(CH_2)_4COOH$ phải được tạo thành từ xetoanđehit $CH_3CO(CH_2)_4CHO$ còn glicol (*A*) phải có cấu tạo sau:

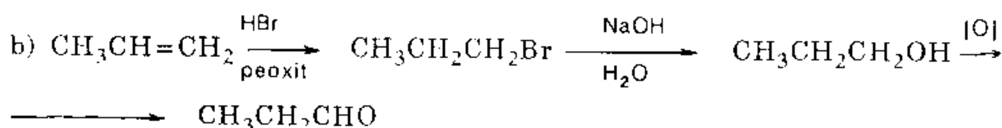






9.9. a) $CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow{[H]} CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH_2CH{=}CH_2 \rightarrow$

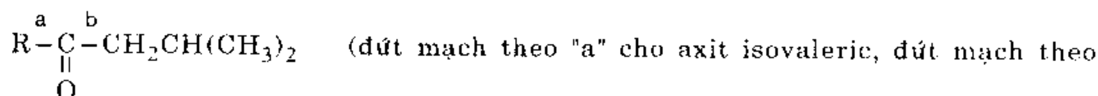
$\xrightarrow{HOH} CH_3CH_2CHOHCH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2COCH_3$



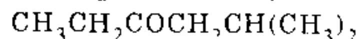
b) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{peoxit}]{HBr} CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow[H_2O]{NaOH} CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{[O]}$

$\longrightarrow CH_3CH_2CHO$

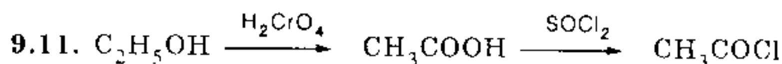
9.10. Nhóm cacbonyl của axit với mạch cacbon dài nhất phải chứa nguyên tử cacbon tham gia vào nhóm xeton. Vì sự oxi hóa phá hủy có thể xảy ra ở cả hai phía của nhóm cacbonyl nên trong hỗn hợp cần phải có một axit chứa ít hơn một nguyên tử cacbon so với chất trên. Trong trường hợp này đó là các axit isovaleric và isobutyric. Vì vậy một phần cấu trúc của xeton là:



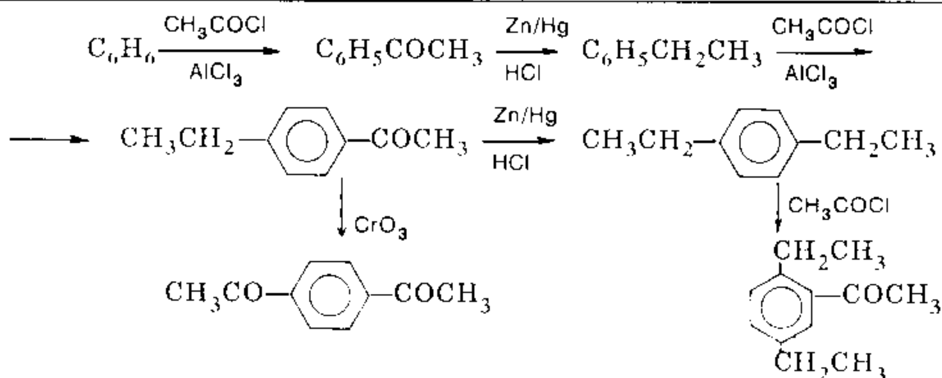
$R \overset{a}{-} \underset{\underset{O}{\|}}{C} \overset{b}{-} CH_2CH(CH_3)_2$ (đứt mạch theo "a" cho axit isovaleric, đứt mạch theo "b" cho axit isobutyric), tương tự như vậy cặp axit thứ hai cho axit axetic và axit propionic. Suy ra xeton có công thức cấu tạo:



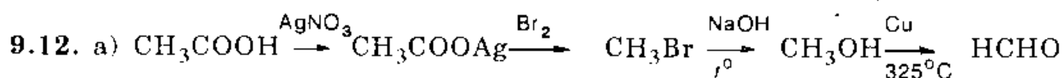
$$CH_3CH_2COCH_2CH(CH_3)_2$$



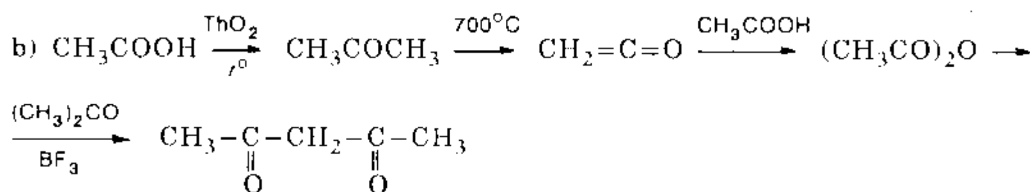
9.11. $C_2H_5OH \xrightarrow{H_2CrO_4} CH_3COOH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3COCl$



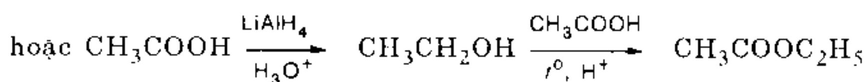
9.12. a)

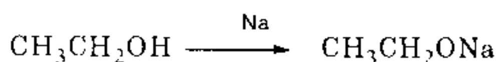


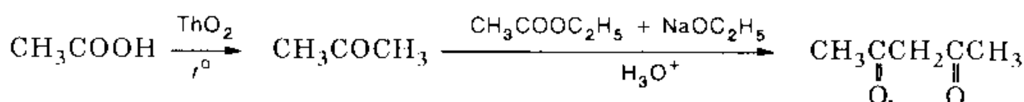
b)



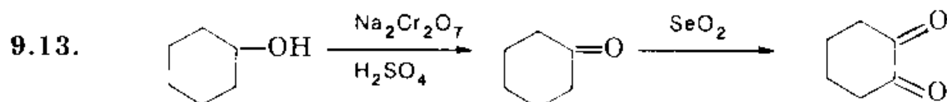
hoặc



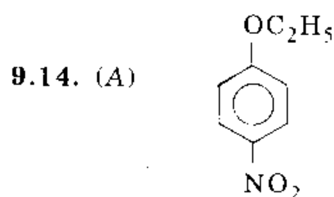




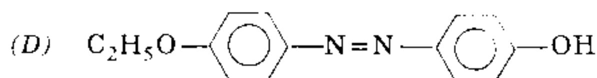
9.13.



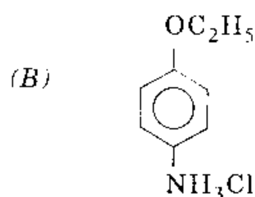
9.14. (A)



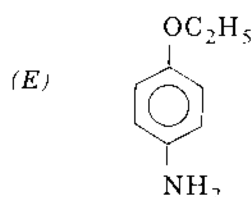
(D)

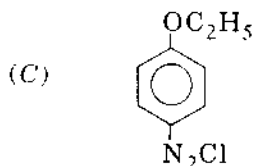


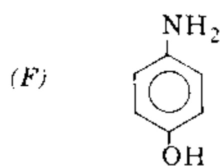
(B)



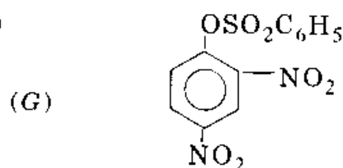
(E)

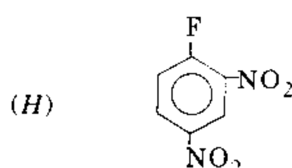


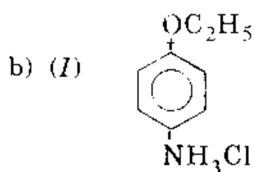
(C) 

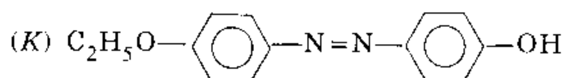
(F) 

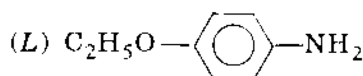
9.15. a)

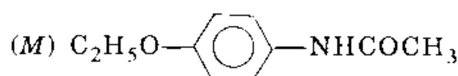
(G) 

(H) 

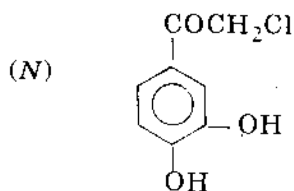
b) (I) 

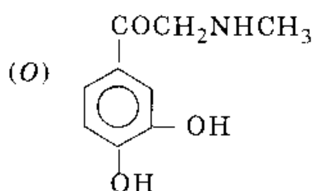
(K) 

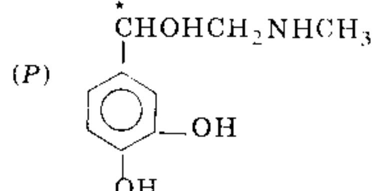
(L) 

(M) 

c) Vì *N* phản ứng với NaOI nên nó phải là clometylxeton 3,4−$(OH)_2C_6H_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2Cl$ được hình thành bằng cách axyl hóa nhân thơm đã được hoạt hóa. Một sản phẩm có thể khác là este *o*-$OHC_6H_4OCOCH_2Cl$, và ít có thể hơn là clorua axit, 3,4−$(OH)_2C_6H_3CH_2COCl$, là sản phẩm ankyl hóa

(N) 

(O) 

(P) 

Chú ý rằng sự khử nhóm C=O gây nên trung tâm không trùng vật ảnh.

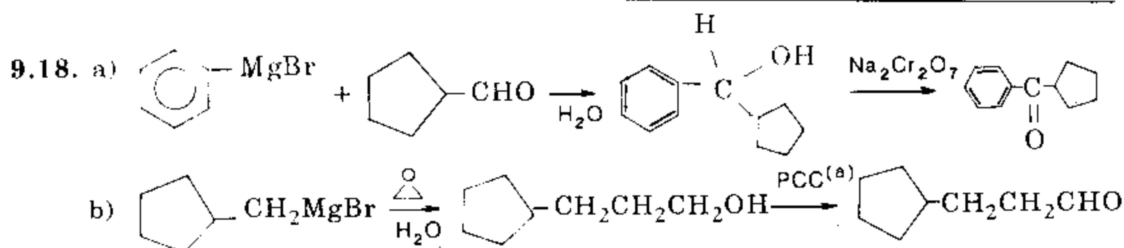
9.16. a) $B \equiv CH_3CH(CH_3)CHO$; $C \equiv CH_3CH(CH_3)CH_2OH$

b) LBAH là tác nhân khử hóa kém hơn $LiAlH_4$

c) $LiAlH_4 + 3(CH_3)_3COH \rightarrow Li(OCH_3)_3AlH + 3H_2$

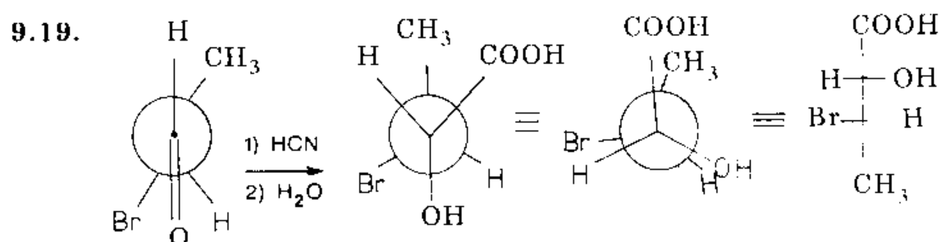
9.17. *A* là C_6H_5CHO (benzandehit); *B* là $C_6H_5CH_2OH$; *C* là $C_5H_{11}CHO$ (hexanal)

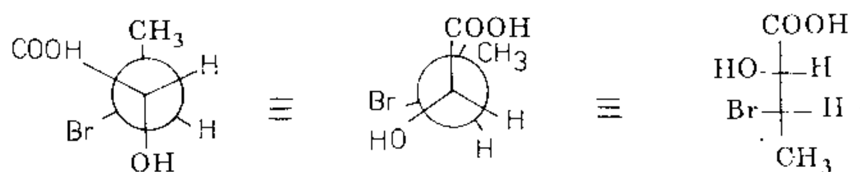
9.18. a)



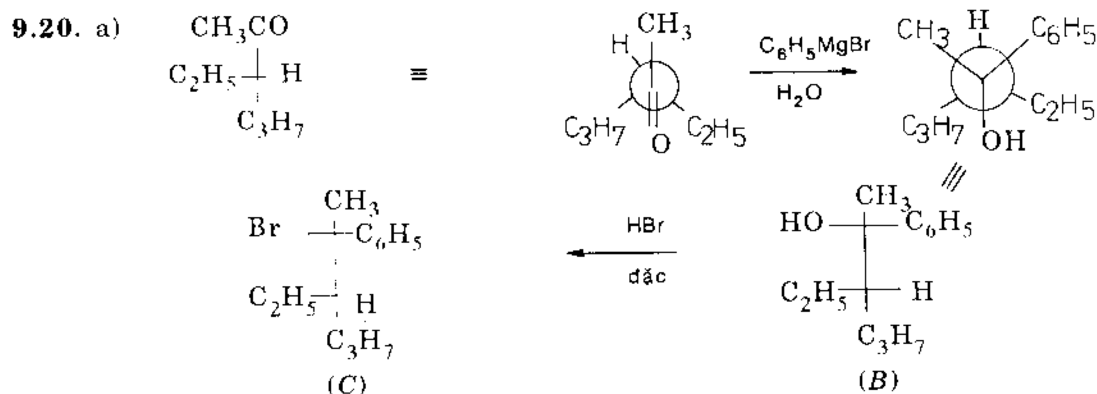
b)

9.19.





9.20. a)



b)

B là (2*R*,3*S*) – 2–phenyl–3–etylhexanol–2;

C là (2*R*,3*S*)–2–phenyl–2–brom– 3–etyl hexan.

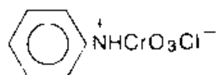
9.21. a) Axit 4-hiđroxixiclohexancacboxylic;

b) Axit 4–oxoxiclohexancacboxylic;

c) Axit 3–oxoxiclohexancacboxylic;

d) Axit *cis*–3,4–đihiđroxixiclohexancacboxylic.

(a) PCC: piriđin clo cromat



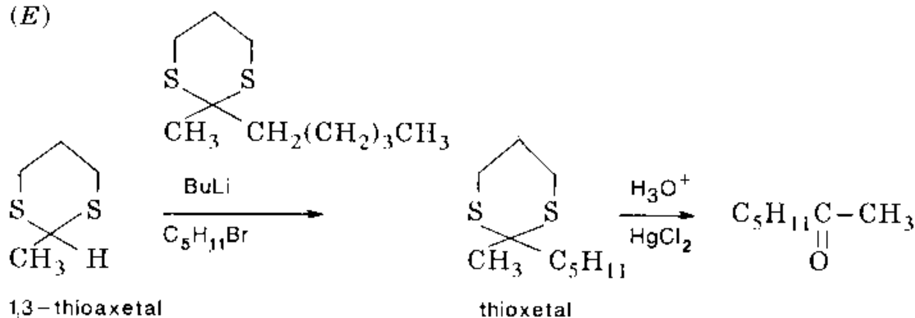
9.22. (*A*) heptanon−2

(*B*) CH_3CHO

(*C*) $CH_3(CH_2)_4\ CHOHCH_3$

(*D*) $CH_3(CH_2)_4Br$

(*E*)



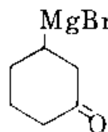
(*F*) H_2O

(*G*) $C_5H_{11}-C(CH_3)=CH_2$

(*H*) $C_5H_{11}-C(OH)(CN)-CH_3$

(*I*) $C_5H_{11}-C(OH)(CH_3)-COOH$

(*K*)



9.23. a) Tìm công thức *A*:

Trong 21 mg hợp chất *A* có:

$$m_C = \frac{12}{44}.0,0616 = 0,0168(g)$$

$$m_H = \frac{2}{18}.\ 0,009 = 0,001(g)$$

$$m_O = 0,021 - (0,0168 + 0,001) = 0,0032(g)$$

Đặt công thức của *A* là $C_xH_yO_z$:

$$x:y:z = \frac{0,0168}{12} : \frac{0,001}{1} : \frac{0,0032}{16}$$

$$x:y:z = 7 : 5 : 1$$

Công thức đơn giản nhất $C_7H_5O = 105$

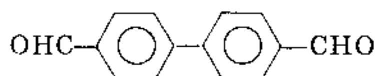
Theo định luật Raoun ta có:

$$M = K\frac{m}{\Delta t} = 2,61.\frac{1,03.\ 1000}{0,256.\ 50} = 210.$$

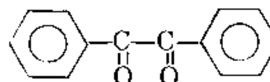
Vậy công thức phân tử của *A* là $C_{14}H_{10}O_2$

b) *A* có thể ứng với các chất sau:

- Hợp chất điandehit



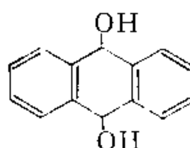
- Hợp chất dixeton



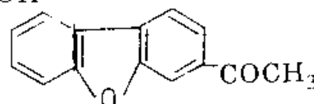
- Đihidroxiphenol



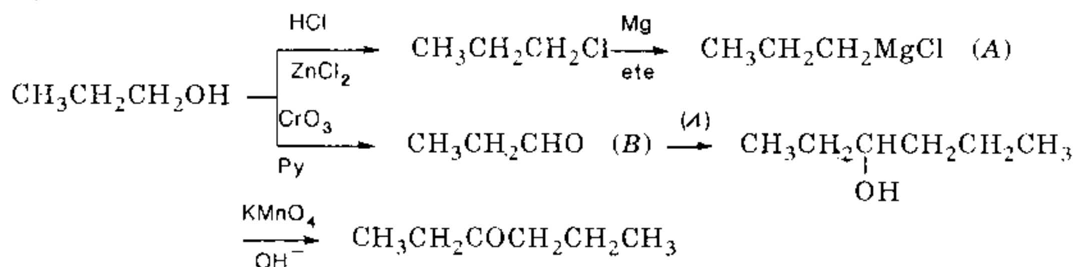
- Đihidroxiancol

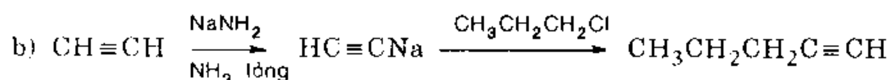


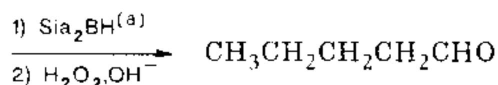
- Cho phản ứng iodofom

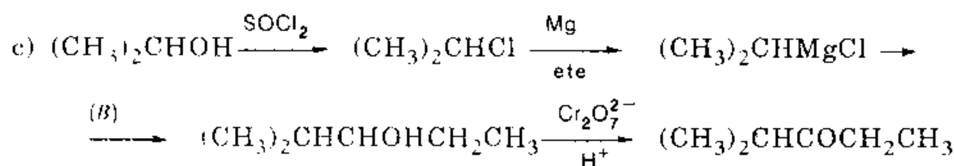


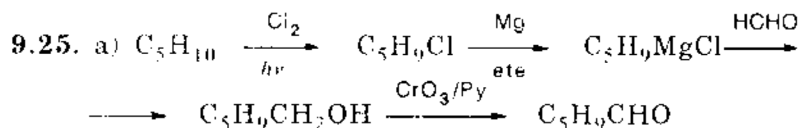
9.24. a)



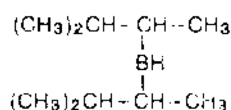


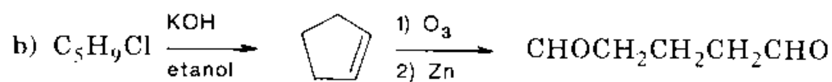


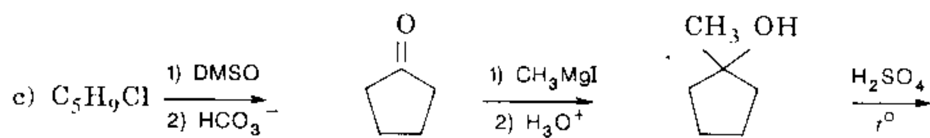


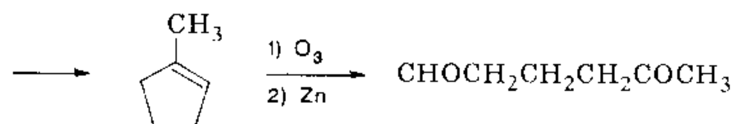


(a) Di(sec-isoamyl)boran




b) C_5H_9Cl
KOH
etanol
1) O_3
2) Zn
$CHOCH_2CH_2CH_2CHO$


c) C_5H_9Cl
1) DMSO
2) HCO_3^-
O
1) CH_3MgI
2) H_3O^+
CH_3 OH
H_2SO_4
t^o


CH_3
1) O_3
2) Zn
$CHOCH_2CH_2CH_2COCH_3$

10. AXIT CACBOXYLIC

10.1. a) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \xrightarrow[ete]{Mg} CH_3CH_2MgBr \rightarrow$

$\xrightarrow[H_3O^+]{CO_2} CH_3CH_2COOH$

b) $CH_3CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{160^oC} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[O_2]{Ag, t^o} CH_2{-}CH_2$ (vòng O)

$CH_3CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \xrightarrow[ete]{Mg} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow[H_3O^+]{CH_2-CH_2 \text{ (vòng O)}}$

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{NaCN}$

$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CN \xrightarrow[H_3O^+]{t^o} CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$

c) $CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[H_2O_2]{B_2H_6} CH_3CH_2CH_2OH \longrightarrow$

$\xrightarrow[H_2SO_4]{Na_2Cr_2O_7} CH_3CH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3CH_2COCl$

d) $CH_3COOH \xrightarrow[P \text{ đỏ}, H_2O]{Br_2;\ h\nu} BrCH_2COOH \xrightarrow{NaCN} CNCH_2COOH \xrightarrow[t^o]{H_3O^+} COOHCH_2COOH$

e) $CaC_2 \xrightarrow{H_2O} CH{\equiv}CH \xrightarrow[t^o, p]{Fe, H_2} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} BrCH_2CH_2Br \xrightarrow{KCN}$

$\longrightarrow CNCH_2CH_2CN \xrightarrow[t^o]{H_3O^+} COOHCH_2CH_2COOH$

10.2. ◆ *Cách 1:*

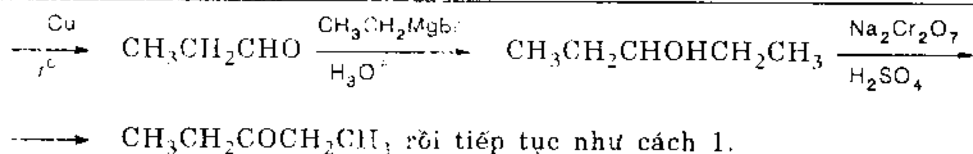
$CH_3CH_2Br \xrightarrow{NaCN} CH_3CH_2CN \xrightarrow{CH_3CH_2MgBr} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2C(=O)CH_2CH_3 \rightarrow$

$\xrightarrow{HCN} CH_3{-}CH_2{-}C(OH)(CN){-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3{-}CH_2{-}C(OH)(COOH){-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{-H_2O}$

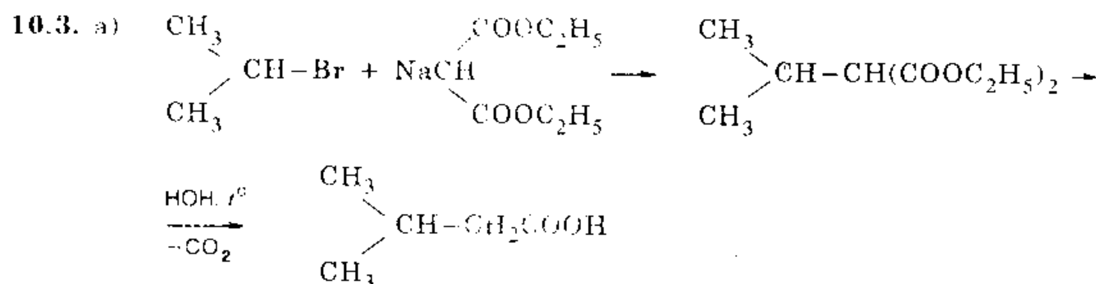
$\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}C(COOH){=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3{-}CH_2{-}CH(COOH){-}CH_2{-}CH_3$

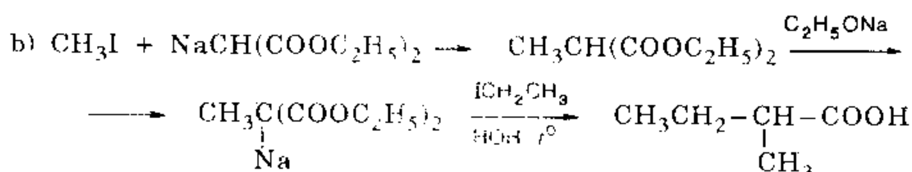
◆ *Cách 2:*

$CH_3CH_2Br \xrightarrow{KCN} CH_3CH_2CN \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2COOH \xrightarrow[H_3O^+]{LiAlH_4} CH_3CH_2CH_2OH \rightarrow$



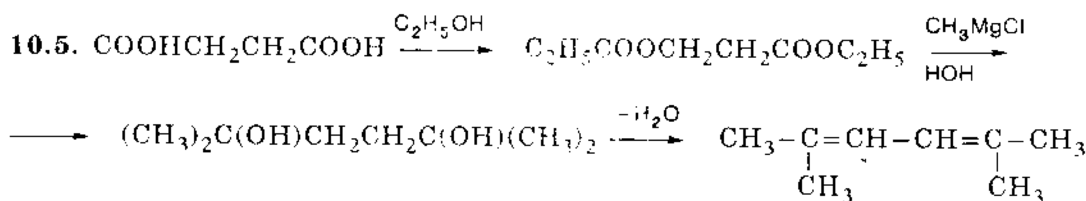
10.3. a)



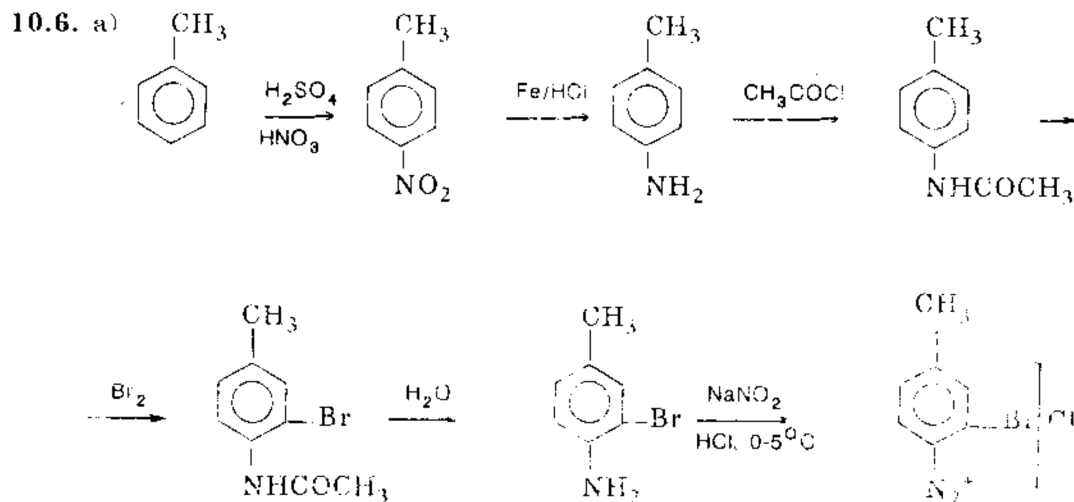


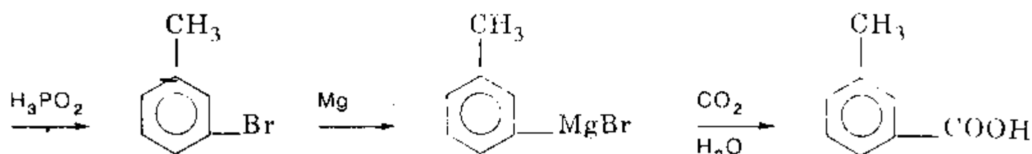
10.4. Khi axetyl hóa một nhóm hiđroxi thì công thức phân tử tăng C_2H_2O. Như vậy có khả năng là bốn nhóm hiđroxi được axetyl hóa. Ở đây hợp chất chỉ có 4C và mỗi một cacbon chỉ có thể đính với một nhóm hiđroxi (*gem*–điol không bền), do đó cấu tạo của *A* phải là $CH_2OH-CHOH-CHOH-CH_2OH$. Cũng cần chú ý là công thức $(HOCH_2)_3COH$ bị loại trừ vì ancol bậc 3 không thể axetyl hóa khi cho tác dụng với anhiđrit axetic.

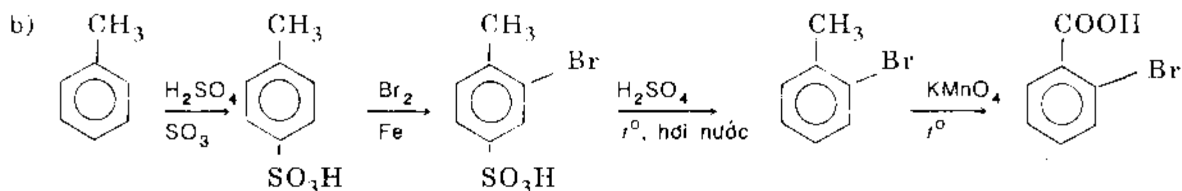
10.5.



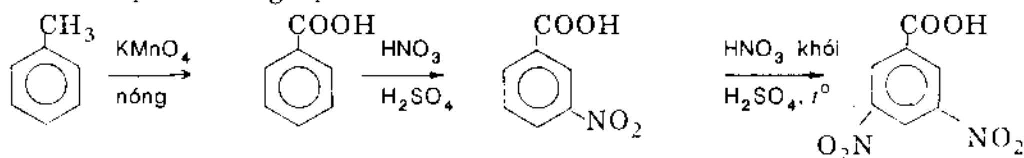
10.6. a)

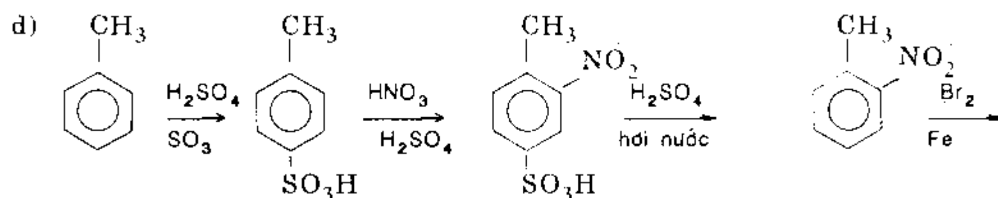


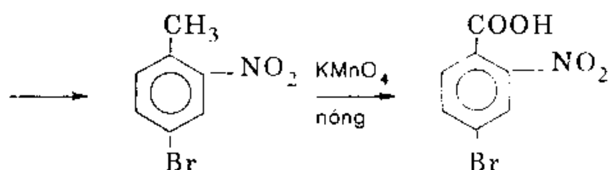


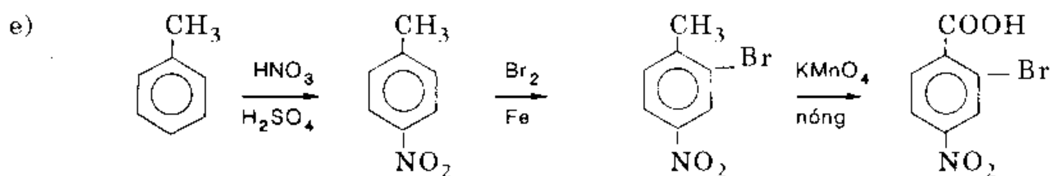


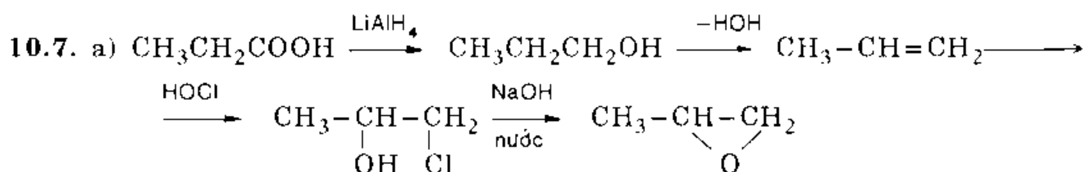
c) Việc nitro hóa nhân thơm có hai nhóm thế phản hoạt hóa là rất khó vì vậy đòi hỏi điều kiện khắc nghiệt.





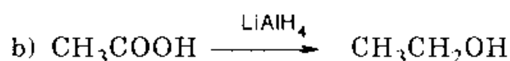




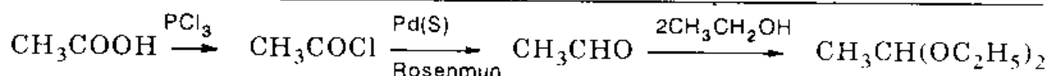


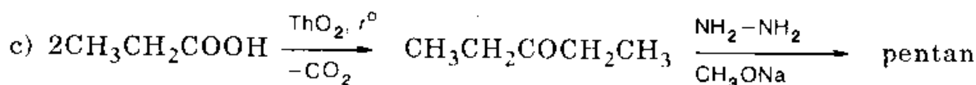
10.7. a) $CH_3CH_2COOH \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{-HOH} CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow$

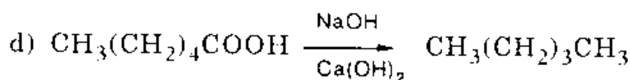
$\xrightarrow{HOCl} CH_3-CH(OH)-CH_2Cl \xrightarrow[\text{nước}]{NaOH} CH_3-CH-CH_2$ (vòng epoxit qua O)

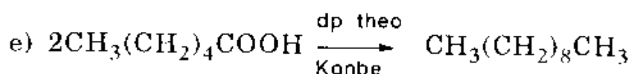


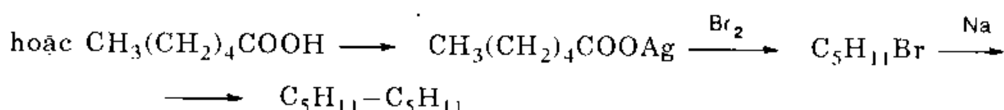
b) $CH_3COOH \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2OH$

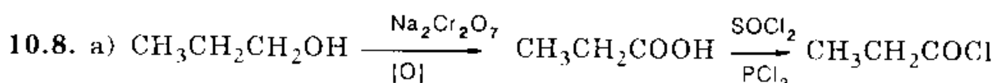

$CH_3COOH \xrightarrow{PCl_3} CH_3COCl \xrightarrow[Rosenmun]{Pd(S)} CH_3CHO \xrightarrow{2CH_3CH_2OH} CH_3CH(OC_2H_5)_2$

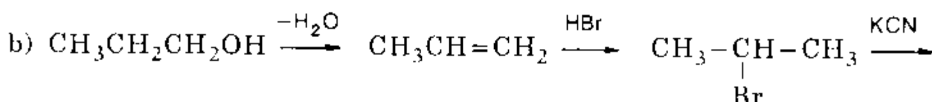

c) $2CH_3CH_2COOH \xrightarrow[-CO_2]{ThO_2,\ t^o} CH_3CH_2COCH_2CH_3 \xrightarrow[CH_3ONa]{NH_2-NH_2}$ pentan

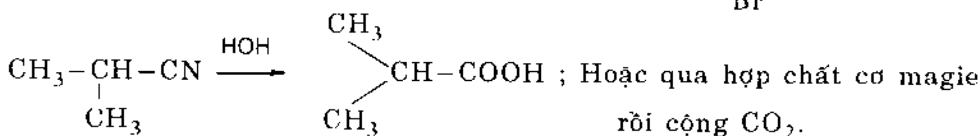

d) $CH_3(CH_2)_4COOH \xrightarrow[Ca(OH)_2]{NaOH} CH_3(CH_2)_3CH_3$

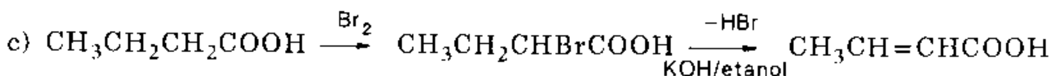

e) $2CH_3(CH_2)_4COOH \xrightarrow[Konbe]{dp\ theo} CH_3(CH_2)_8CH_3$

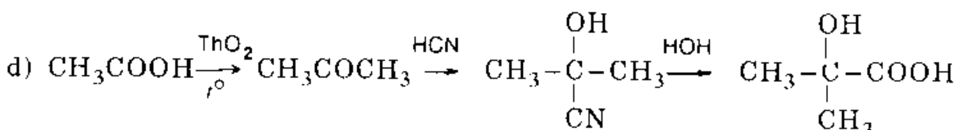

hoặc $CH_3(CH_2)_4COOH \longrightarrow CH_3(CH_2)_4COOAg \xrightarrow{Br_2} C_5H_{11}Br \xrightarrow{Na}$
$\longrightarrow C_5H_{11}-C_5H_{11}$

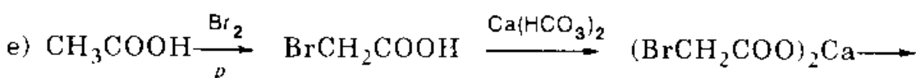

10.8. a) $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[[O]]{Na_2Cr_2O_7} CH_3CH_2COOH \xrightarrow[PCl_3]{SOCl_2} CH_3CH_2COCl$

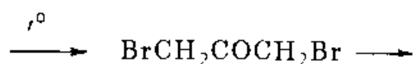

b) $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3-CH(Br)-CH_3 \xrightarrow{KCN}$

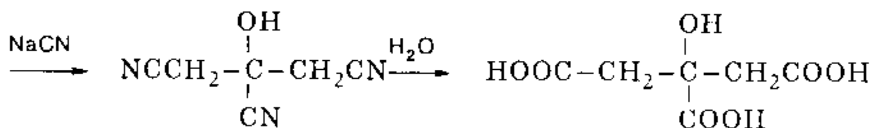

$CH_3-CH(CH_3)-CN \xrightarrow{HOH} (CH_3)_2CH-COOH$; Hoặc qua hợp chất cơ magie
rồi cộng CO_2.

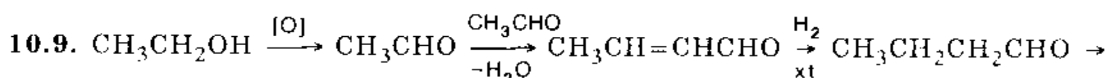

c) $CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow{Br_2} CH_3CH_2CHBrCOOH \xrightarrow[KOH/etanol]{-HBr} CH_3CH=CHCOOH$

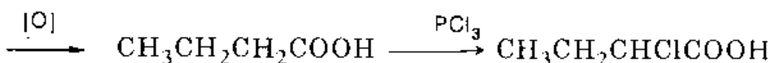

d) $CH_3COOH \xrightarrow[t^o]{ThO_2} CH_3COCH_3 \xrightarrow{HCN} CH_3-C(OH)(CN)-CH_3 \xrightarrow{HOH} CH_3-C(OH)(CH_3)-COOH$

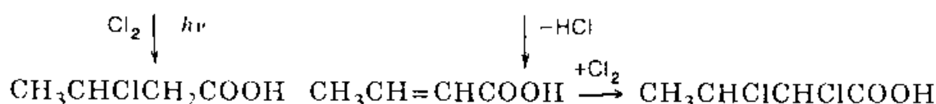

e) $CH_3COOH \xrightarrow[p]{Br_2} BrCH_2COOH \xrightarrow{Ca(HCO_3)_2} (BrCH_2COO)_2Ca \longrightarrow$


$\xrightarrow{t^o} BrCH_2COCH_2Br \longrightarrow$

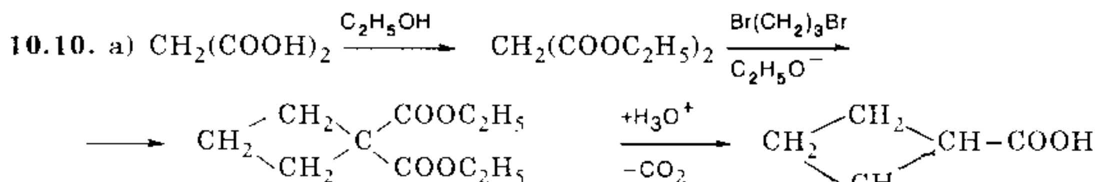

$\xrightarrow{NaCN} NCCH_2-C(OH)(CN)-CH_2CN \xrightarrow{H_2O} HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2COOH$


10.9. $CH_3CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3CHO \xrightarrow[-H_2O]{CH_3CHO} CH_3CH=CHCHO \xrightarrow[xt]{H_2} CH_3CH_2CH_2CHO \rightarrow$

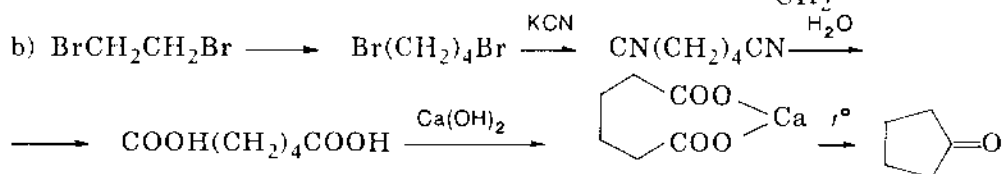

$\xrightarrow{[O]} CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow{PCl_3} CH_3CH_2CHClCOOH$


$Cl_2 \downarrow h\nu$; $\downarrow -HCl$
$CH_3CHClCH_2COOH$; $CH_3CH=CHCOOH \xrightarrow{+Cl_2} CH_3CHClCHClCOOH$

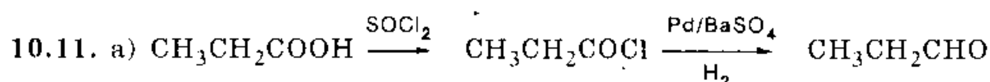
10.10. a)



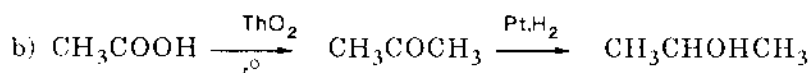
b)



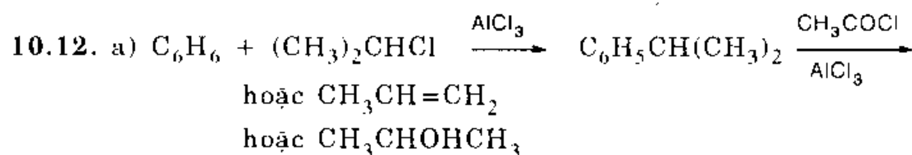
10.11. a)

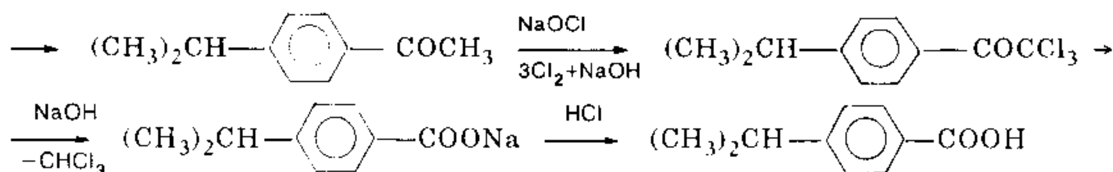


b)

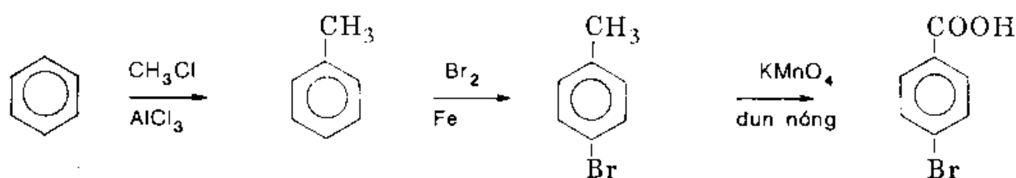


10.12. a)

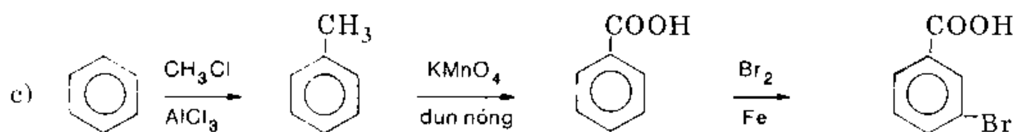




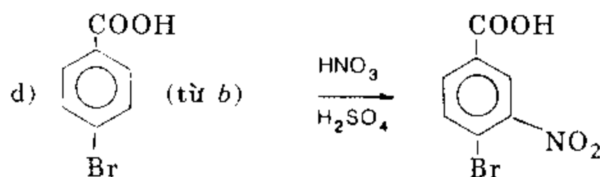
b) Brom hóa toluen thì hiệu quả hơn là ankyl hóa brombenzen vì brom phản hoạt hóa nhân thơm:



c)



d)



10.13. Có bốn đồng phân.

$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$, $(CH_3)_2CHCH_2COOH$: Không phân biệt được vì đều phản ứng với 2Br

$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$: phản ứng với 1 Br

$CH_3-C(CH_3)_2-COOH$: Không phản ứng với Br

10.14. $(CH_3)_2CH-CHO + CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{piridin} (CH_3)_2CH-CHOH-CH(COOH)_2 \longrightarrow$

$\xrightarrow[t^o,\ -H_2O]{-CO_2}$

- $(CH_3)_2CH-CH=CH-COOH$ (*A*) $\xrightarrow{[O]}$ $COOH-COOH$
- $(CH_3)_2C=CH-CH_2-COOH \longrightarrow$ lacton (*B*): $(CH_3)_2C$ vòng $-CH_2-CH_2-C(=O)-O-$

10.15.
a) $CH_3COCH(CH_2-CH=CH_2)COOCH_3$

b) $CH_3COCH(CH_2COOCH_3)COOCH_3$

c) $CH_3COCH(CH_2COCH_3)COOCH_3$

d) $CH_3COCH(COCH_2CH_3)COOCH_3$

e) $CH_3COCH(COOCH_3)-(CH_2)_2-CH(COOCH_3)COCH_3$

f) $CH_3COCH(COOCH_3)-CH(COOCH_3)-CH_2COOCH_3$

10.16.
a) $CH_3COCH_2CH_2CH=CH_2$

b) $CH_3COCH_2CH_2COOCH_3$

c) $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$

d) $CH_3COCH_2COCH_2CH_3$

e) $CH_3CO(CH_2)_4COCH_3$

f) $CH_3COCH_2-CH(COOH)-CH_2COOH$

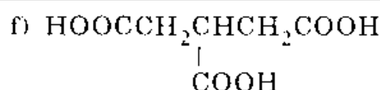
10.17.
a) $CH_2=CHCH_2CH_2COOH + CH_3CH_2CH=CH-COOH$

b) $COOHCH_2CH_2COOH$

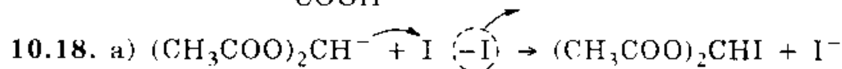
c) $CH_3COCH_2CH_2COOH$

d) $CH_3COOH + CH_3CH_2COOH$

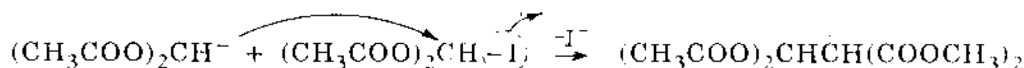
e) $HOOC(CH_2)_4COOH$



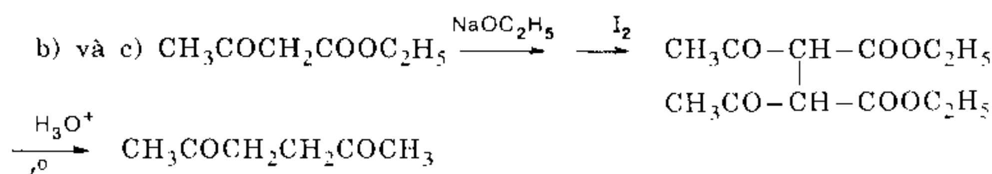
f) $HOOCCH_2CHCH_2COOH$ (nhánh COOH)



10.18. a) $(CH_3COO)_2CH^- + I-I \rightarrow (CH_3COO)_2CHI + I^-$

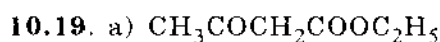


$(CH_3COO)_2CH^- + (CH_3COO)_2CH-I \xrightarrow{-I^-} (CH_3COO)_2CHCH(COOCH_3)_2$

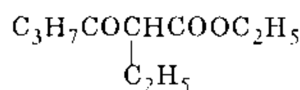


b) và c) $CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} \xrightarrow{I_2}$ $CH_3CO-CH-COOC_2H_5$ / $CH_3CO-CH-COOC_2H_5$

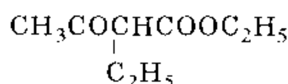
$\xrightarrow[t^o]{H_3O^+} CH_3COCH_2CH_2COCH_3$

10.19. a) 

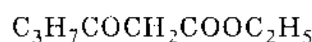
$CH_3COCH_2COOC_2H_5$



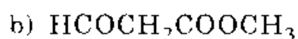
$C_3H_7COCHCOOC_2H_5$ (nhánh C_2H_5)



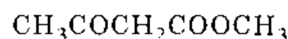
$CH_3COCHCOOC_2H_5$ (nhánh C_2H_5)



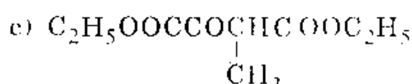
$C_3H_7COCH_2COOC_2H_5$

b) 

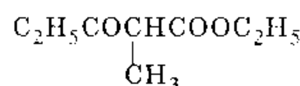
$HCOCH_2COOCH_3$



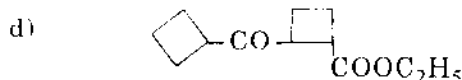
$CH_3COCH_2COOCH_3$

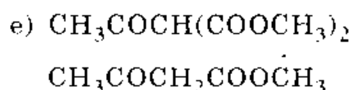
c) 

$C_2H_5OOCCOCHCOOC_2H_5$ (nhánh CH_3)



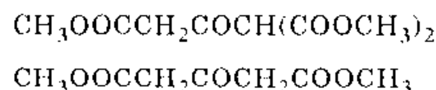
$C_2H_5COCHCOOC_2H_5$ (nhánh CH_3)

d) 

e) 

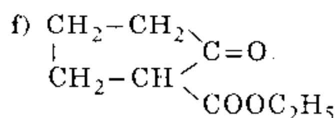
$CH_3COCH(COOCH_3)_2$

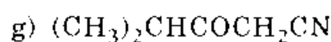
$CH_3COCH_2COOCH_3$



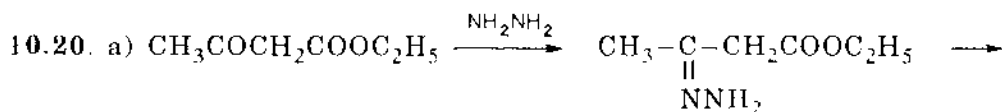
$CH_3OOCCH_2COCH(COOCH_3)_2$

$CH_3OOCCH_2COCH_2COOCH_3$

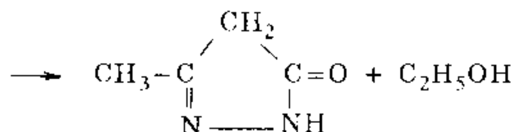
f) 

g) 

$(CH_3)_2CHCOCH_2CN$

10.20. a) 

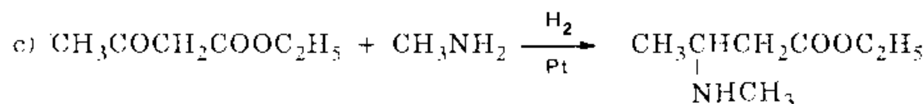
$CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{NH_2NH_2} CH_3-C(=NNH_2)-CH_2COOC_2H_5 \longrightarrow$



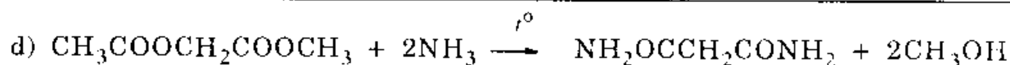
$\longrightarrow$ (vòng $CH_3-C=N-NH-C(=O)-CH_2$) $+ C_2H_5OH$

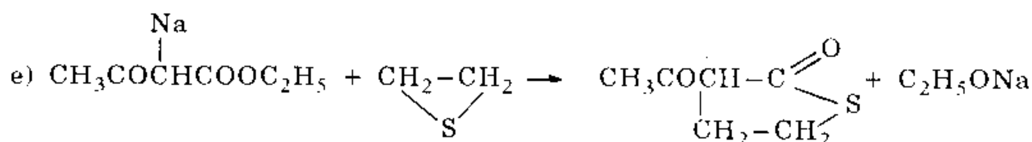
b) 

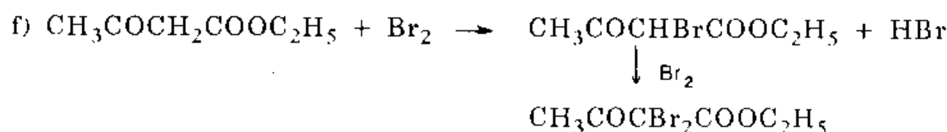
$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + LiAlH_4 \xrightarrow{H^+} CH_3CHOHCH_2CH_2OH$

c) 

$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + CH_3NH_2 \xrightarrow[Pt]{H_2} CH_3CHCH_2COOC_2H_5$ (nhánh $NHCH_3$)


d) $CH_3COOCH_2COOCH_3 + 2NH_3 \xrightarrow{t^o} NH_2OCCH_2CONH_2 + 2CH_3OH$


e) $CH_3COCH(Na)COOC_2H_5$ + CH_2-CH_2 (vòng với S) → $CH_3COCH-C(=O)$ (vòng S, CH_2-CH_2) + C_2H_5ONa


f) $CH_3COCH_2COOC_2H_5 + Br_2 \longrightarrow CH_3COCHBrCOOC_2H_5 + HBr$

$\downarrow Br_2$

$CH_3COCBr_2COOC_2H_5$

10.21. a) HCl, S_E
b) CH_3COOAg , S_N
c) C_2H_5MgI, S_N
d) $C_5H_{11}MgI$, A_N
e) NaOH, S_N
f) $NaNO_2$, S_N
g) $LiAlD_4$, S_N
h) NaOH, S_N
i) HBr, A_N
k) $LiAlH_4$, A_N

10.22. • Gọi công thức của *A* là $C_xH_yO_z$

$$x : y : z = \frac{41,38}{12} : \frac{3,45}{1} : \frac{55,17}{16} = 1 : 1 : 1$$

Công thức đơn giản của *A* là CHO.

• Gọi công thức của *B* là $C_{x'}H_{y'}O_{z'}$

$$x' : y' : z' = \frac{60}{12} : \frac{8}{1} : \frac{32}{16} = 5 : 8 : 2$$

Công thức đơn giản của *B* là $C_5H_8O_2$.

• Tìm công thức của *E*

Số mol NaOH = 0,0267 . 1,5 = 0,04 (mol)

$$m_C = \frac{35,82 . 2,68}{100} = 0,96(g)$$

$$m_H = \frac{4,48 . 2,68}{100} = 0,12(g)$$

$$m_O = 2,68 - 0,96 - 0,12 = 1,6(g).$$

Gọi công thức của *E* là $C_{x''}H_{y''}O_{z''}$.

Ta có hệ thức:

$$\frac{0,96}{12x''} = \frac{0,12}{y''} = \frac{1,6}{16z''}$$

Giải phương trình ta có:

$$x'' = \frac{2}{3}y'' \qquad z'' = \frac{5}{6}y''$$

x'', y'' và z'' phải là một số nguyên, vì vậy tối thiểu $y'' = 6$, $x'' = 4$ và $z'' = 5$ và công thức phân tử tối thiểu nhất của *E* là:

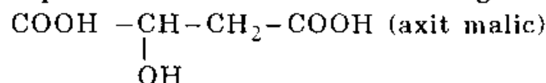
$$C_4H_6O_5 = 134.$$

Nếu trong phân tử chất *E* chỉ chứa một nhóm COOH thì số gam chất *E* phản ứng với NaOH sẽ là :

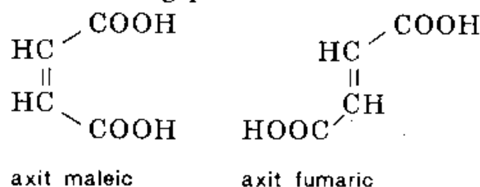
0,04 . 134 = 5,36 g lớn hơn 2,68 g sai với đầu bài.

Nếu có hai nhóm COOH thì số mol $C_4H_6O_5$ = 0,02 134 = 2,68 g đúng với điều kiện đầu bài.

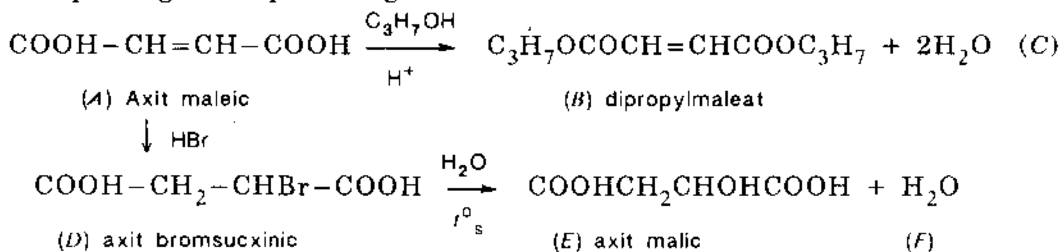
Vậy trong *E* phải có hai nhóm COOH và ứng với công thức



Vì *E* có 4C nên *A* cũng có 4C và công thức phân tử của *A* là $C_4H_4O_4$, khi tác dụng với propanol cho este có công thức đơn giản $C_5H_8O_2$ hoặc $C_{10}H_{16}O_4$, công thức này thỏa mãn với điều kiện C_4 tác dụng với 2 phân tử C_3 thành C_{10}. Nên chất *A* phải có hai nhóm COOH. Biết *A* có thể tách nước vậy *A* phải là đồng phân *cis*, đó là axit maleic. Còn đồng phân *trans* là axit fumaric



Các phương trình phản ứng:



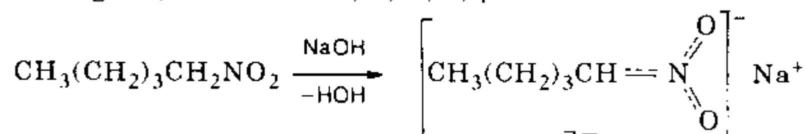
11. HỢP CHẤT NITRO VÀ AMIN

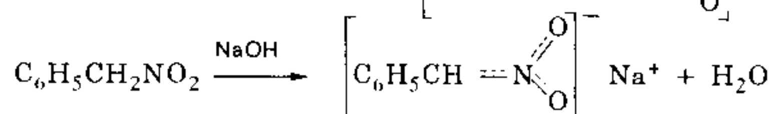
11.1. a) 1–nitropentan   d) 1–nitro–2,2–đimetylpropan

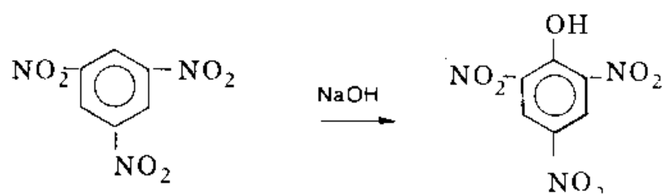
b) 2–nitropentan   e) 1,3,5–trinitrobenzen

c) 2–nitro–2–metylbutan   f) nitrophenylmetan

• Phản ứng được với kiềm: *a, b, d, e, f*

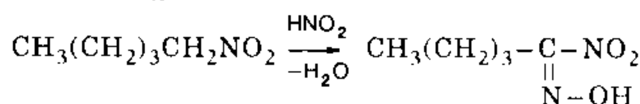




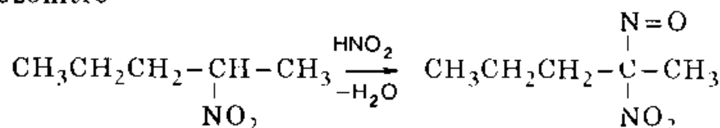


• Phản ứng được với HNO_2:

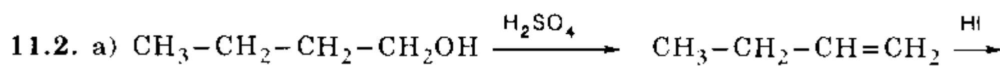
a, d, f cho axit nitrolic

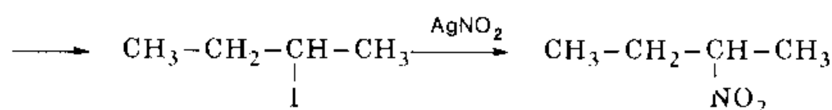


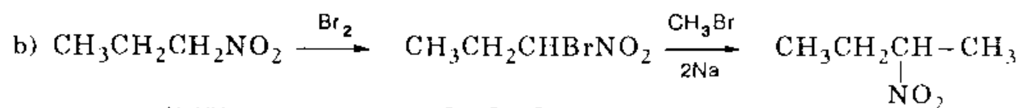
b cho nitrozonitro

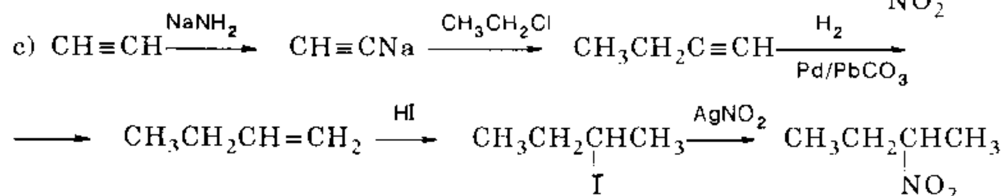


11.2. a)

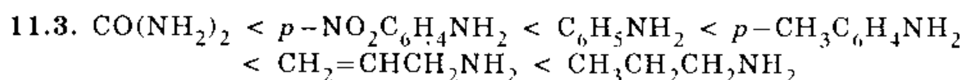






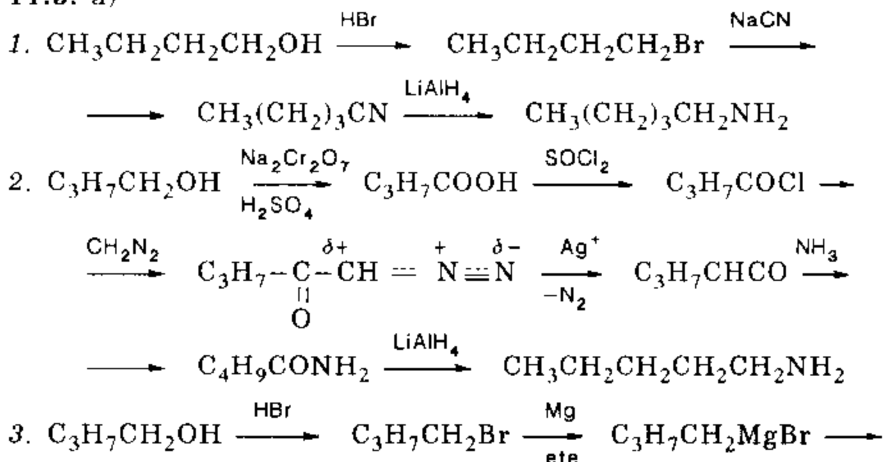


11.3. $CO(NH_2)_2 < p-NO_2C_6H_4NH_2 < C_6H_5NH_2 < p-CH_3C_6H_4NH_2 < CH_2=CHCH_2NH_2 < CH_3CH_2CH_2NH_2$



11.4. Cho hỗn hợp amin tác dụng với $C_6H_5SO_2Cl$. Amin bậc một tạo ankyl sunfonamit tan trong kiềm. Amin bậc hai tạo điankylsunfonamit không tan trong kiềm. Amin bậc ba không tác dụng, được chưng cất ra. Phần còn lại đem lọc, nước lọc chứa muối natri của amin bậc một, đem axit hóa thu ankylsunfonamit. Phần trên giấy lọc là điankylsunfonamit, thu hồi lại amin tự do bằng cách đun hồi lưu các ankylsunfonamit và điankylsunfonamit với H_2SO_4 70% hoặc HCl 25% (cần viết tất cả các phản ứng).

11.5. a)



1. $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{NaCN}$

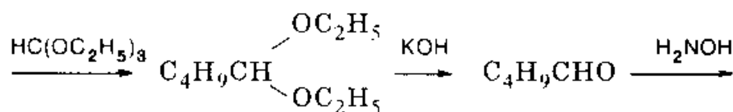
$\longrightarrow CH_3(CH_2)_3CN \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3(CH_2)_3CH_2NH_2$

2. $C_3H_7CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{Na_2Cr_2O_7} C_3H_7COOH \xrightarrow{SOCl_2} C_3H_7COCl \longrightarrow$

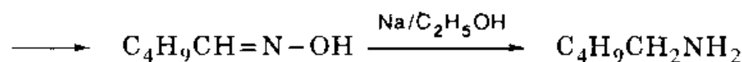
$\xrightarrow{CH_2N_2} C_3H_7-\underset{\underset{O}{\|}}{C}{}^{\delta+}-CH=\overset{+}{N}\equiv\overset{\delta-}{N} \xrightarrow[-N_2]{Ag^+} C_3H_7CHCO \xrightarrow{NH_3}$

$\longrightarrow C_4H_9CONH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$

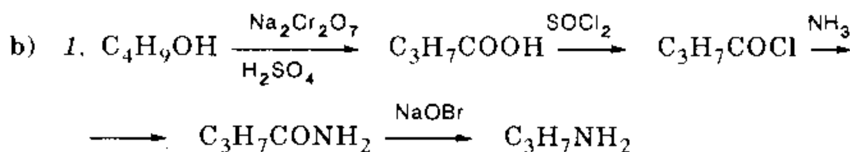
3. $C_3H_7CH_2OH \xrightarrow{HBr} C_3H_7CH_2Br \xrightarrow[ete]{Mg} C_3H_7CH_2MgBr \longrightarrow$



$\xrightarrow{HC(OC_2H_5)_3} C_4H_9CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{KOH} C_4H_9CHO \xrightarrow{H_2NOH}$

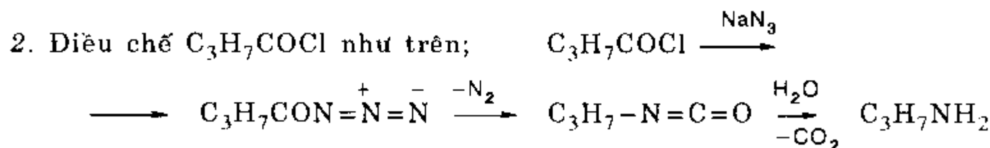


$\longrightarrow C_4H_9CH=N-OH \xrightarrow{Na/C_2H_5OH} C_4H_9CH_2NH_2$



b) *1.* $C_4H_9OH \xrightarrow[H_2SO_4]{Na_2Cr_2O_7} C_3H_7COOH \xrightarrow{SOCl_2} C_3H_7COCl \xrightarrow{NH_3}$

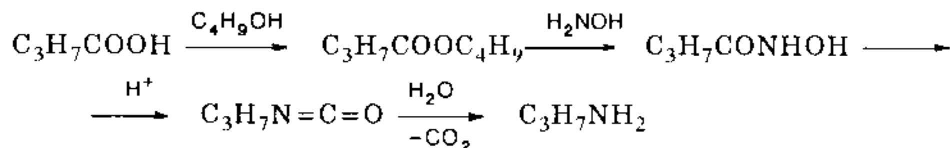
$\longrightarrow C_3H_7CONH_2 \xrightarrow{NaOBr} C_3H_7NH_2$



2. Điều chế C_3H_7COCl như trên; $C_3H_7COCl \xrightarrow{NaN_3}$

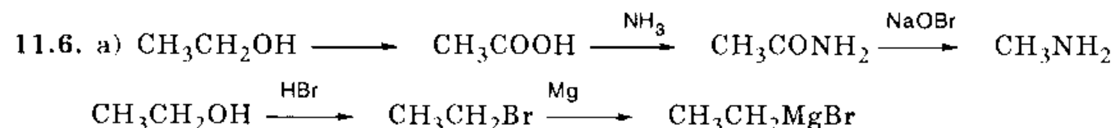
$\longrightarrow C_3H_7CON=\overset{+}{N}=\overset{-}{N} \xrightarrow{-N_2} C_3H_7-N=C=O \xrightarrow[-CO_2]{H_2O} C_3H_7NH_2$

3. Điều chế C_3H_7COOH như trên



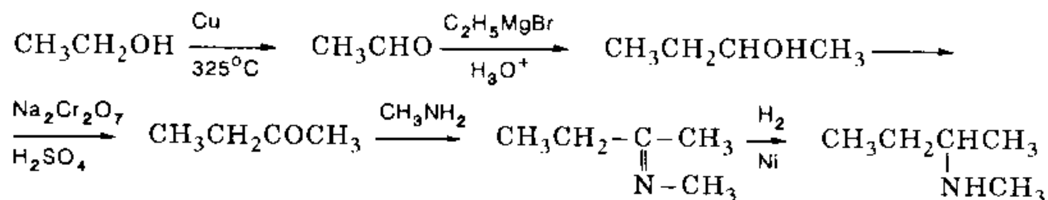
$C_3H_7COOH \xrightarrow{C_4H_9OH} C_3H_7COOC_4H_9 \xrightarrow{H_2NOH} C_3H_7CONHOH \longrightarrow$

$\xrightarrow{H^+} C_3H_7N=C=O \xrightarrow[-CO_2]{H_2O} C_3H_7NH_2$



11.6. a) $CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3COOH \xrightarrow{NH_3} CH_3CONH_2 \xrightarrow{NaOBr} CH_3NH_2$

$CH_3CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \xrightarrow{Mg} CH_3CH_2MgBr$



b) $C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl} C_6H_5CH_3 \xrightarrow{HNO_3}$ p-$CH_3C_6H_4NO_2 \xrightarrow[Ni]{H_2}$ p-$CH_3C_6H_4NH_2 \xrightarrow{Br_2}$

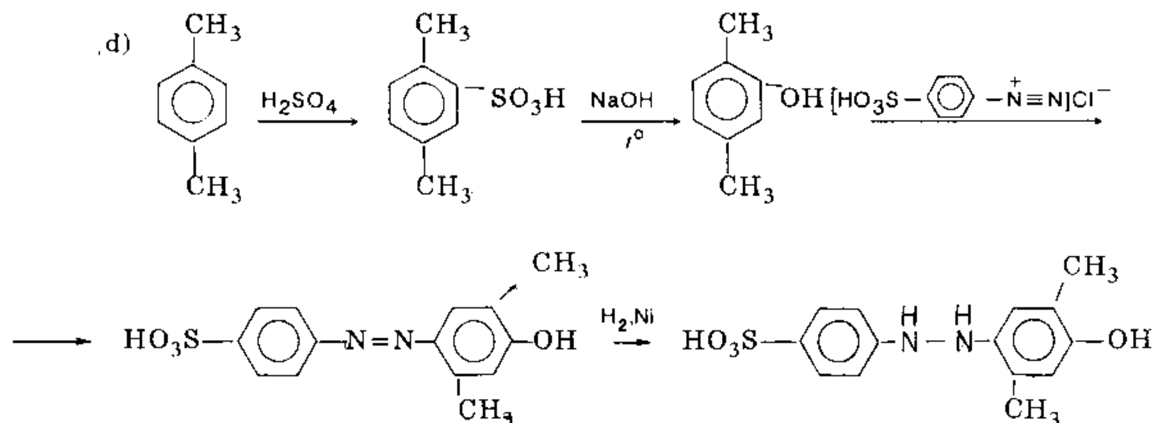
$\rightarrow$ 4-CH_3-2-Br-$C_6H_3NH_2$ (Br ortho to NH_2, meta to CH_3) $\xrightarrow[HCl]{NaNO_2}$ [4-CH_3-2-Br-$C_6H_3N^+\equiv N$] $\xrightarrow[t^o]{C_2H_5OH}$ m-$CH_3C_6H_4Br$

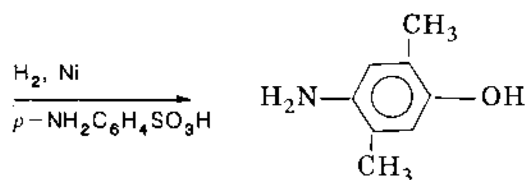
c) $C_6H_6 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5SO_3H \xrightarrow[t^o]{NaOH} C_6H_5OH \xrightarrow[NaOH]{CHCl_3} \xrightarrow{H_3O^+}$ o-HOC_6H_4CHO

$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} C_6H_5NO_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ m-$C_6H_4(NO_2)_2 \xrightarrow{NH_4SH}$ m-$NO_2C_6H_4NH_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{NaNO_2}$

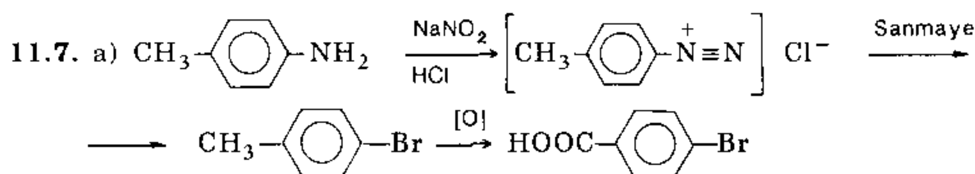
$\rightarrow$ [m-$NO_2C_6H_4\overset{+}{N}\equiv N$] $\xrightarrow[t^o]{KI}$ m-$NO_2C_6H_4I \xrightarrow[HCl]{Fe}$ m-$NH_2C_6H_4I \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ m-$CH_3CONHC_6H_4I \rightarrow$

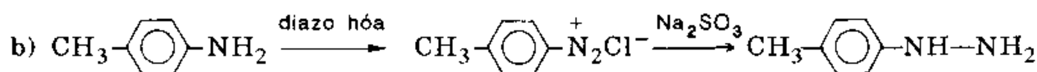
$\xrightarrow{HNO_3}$ 3-I-4-NO_2-$C_6H_3NHCOCH_3 \xrightarrow{HOH}$ 3-I-4-NO_2-$C_6H_3NH_2 \xrightarrow{o\text{-}HOC_6H_4CHO}$ o-HOC_6H_4-CH=N-C_6H_3(I)-NO_2

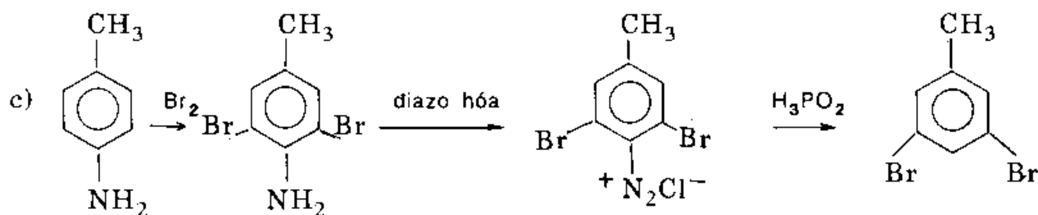

d)
CH3
H2SO4
SO3H
NaOH
t°
OH
[HO3S – N≡N]Cl⁻
HO3S–N=N–OH
H2,Ni
HO3S–NH–NH–OH
CH3

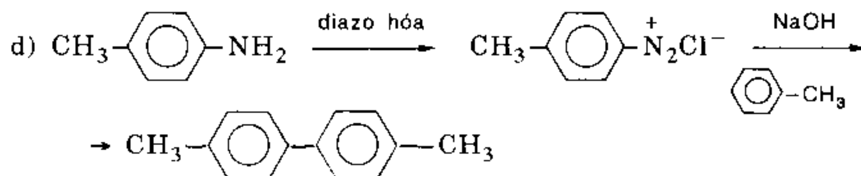

H2, Ni
p – NH2C6H4SO3H
H2N–OH
CH3

11.7.

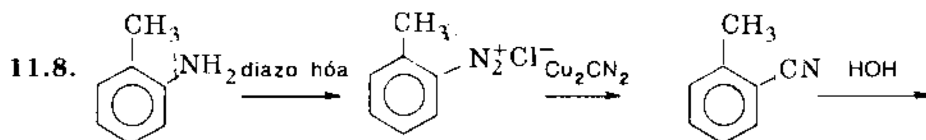

a) CH3–NH2
NaNO2
HCl
[CH3–N≡N] Cl⁻
Sanmaye
CH3–Br
[O]
HOOC–Br

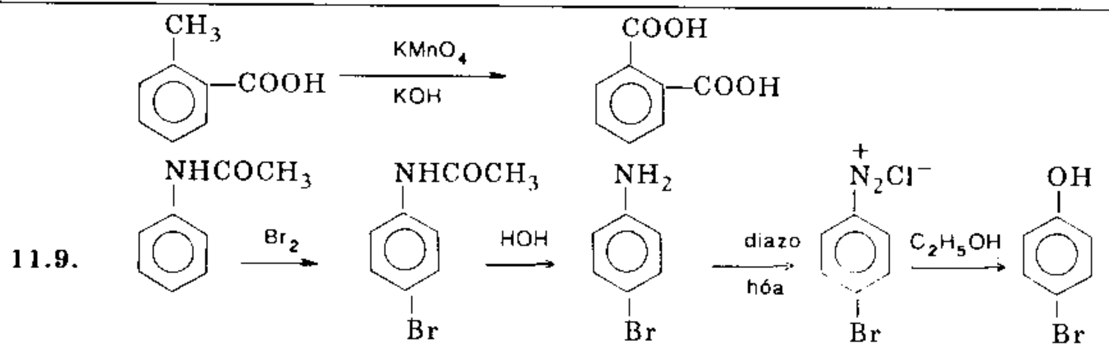

b) CH3–NH2
diazo hóa
CH3–N2Cl⁻
Na2SO3
CH3–NH–NH2

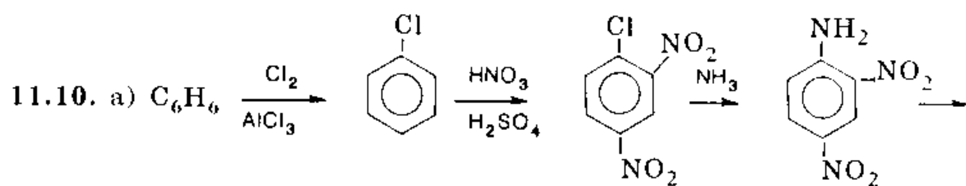

c)
CH3
NH2
Br2
Br
diazo hóa
N2Cl⁻
H3PO2

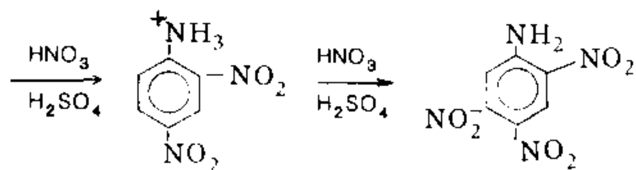

d) CH3–NH2
diazo hóa
CH3–N2Cl⁻
NaOH
–CH3
CH3–CH3

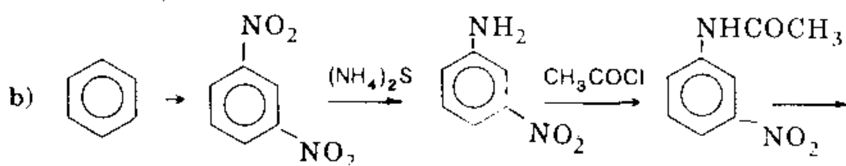
11.8.

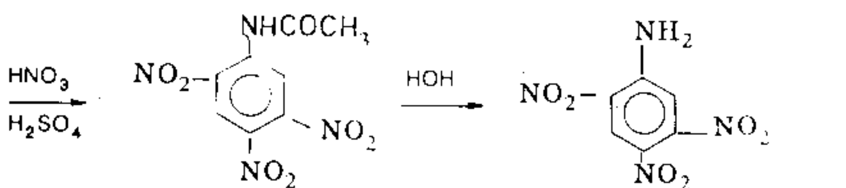

CH3
NH2
diazo hóa
N2+Cl⁻
Cu2CN2
CN
HOH

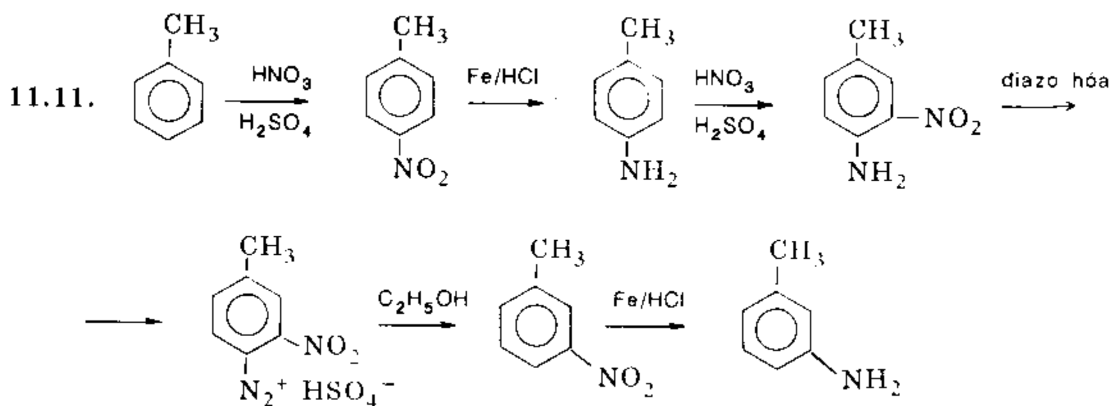

CH3
COOH
KMnO4
KOH
COOH
COOH
11.9.
NHCOCH3
Br2
NHCOCH3
Br
HOH
NH2
Br
diazo
hóa
N2Cl⁻
Br
C2H5OH
OH
Br

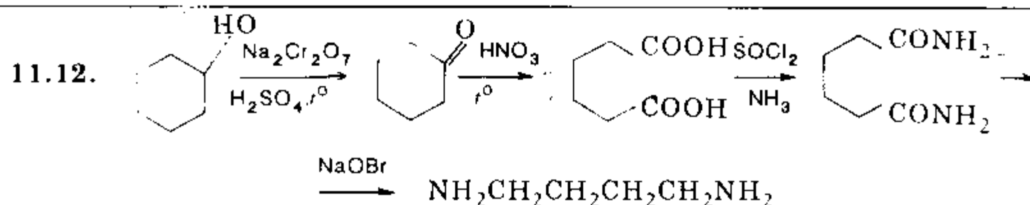

11.10. a) C6H6
Cl2
AlCl3
Cl
HNO3
H2SO4
Cl
NO2
NO2
NH3
NH2
NO2
NO2

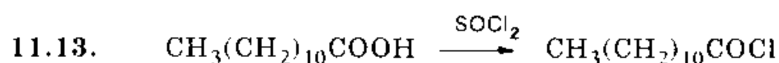

HNO3
H2SO4
NH3
NO2
NO2
HNO3
H2SO4
NH2
NO2
NO2
NO2


b)
NO2
NO2
(NH4)2S
NH2
NO2
CH3COCl
NHCOCH3
NO2

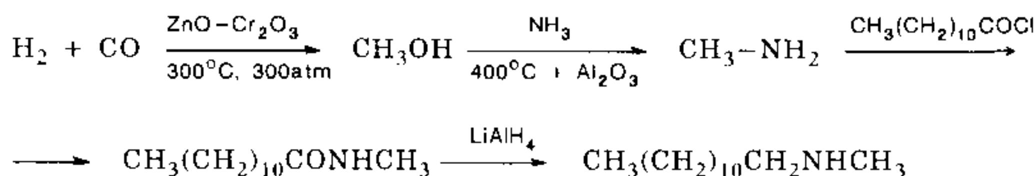

HNO3
H2SO4
NHCOCH3
NO2
NO2
NO2
HOH
NH2
NO2
NO2
NO2


11.11.
CH3
HNO3
H2SO4
CH3
NO2
Fe/HCl
CH3
NH2
HNO3
H2SO4
CH3
NO2
NH2
diazo hóa
CH3
NO2
N2⁺ HSO4⁻
C2H5OH
CH3
NO2
Fe/HCl
CH3
NH2

11.12. 



11.13. $CH_3(CH_2)_{10}COOH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3(CH_2)_{10}COCl$



$\longrightarrow CH_3(CH_2)_{10}CONHCH_3 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3(CH_2)_{10}CH_2NHCH_3$

11.14. a) Ankyl hóa benzen theo Friđen–Crap; nitro hóa, phân lập đồng phân *para*, khử với Zn/NaOH, điazo hóa; ghép đôi.

b) Axyl hóa lấy $C_6H_5COCH_2CH_3$ rồi chuyển thành $C_6H_5CH_2CH_2CH_3$, nitro hóa.

c) Benzen và isopropyl clorua chuyển thành cumen, nitro hóa cumen, đồng phân *para* hình thành chủ yếu.

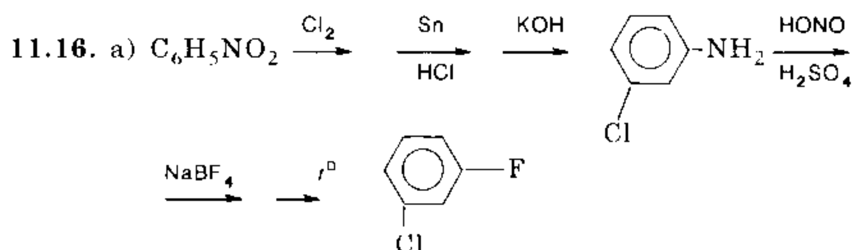
11.15. a) Điều chế axit *p*– nitrobenzoic, rồi xeton bằng cách dùng $(C_2H_5)_2Cd$ và clorua axit.

b) Axetyl hóa benzen theo Friđen–Crap, nitro hóa và khử hóa (Kisnhe–Vonfơ, tiếp theo là H_2/Ni)

c) Điều chế $C_6H_5CH_2CH_2CH_2OH$ từ benzanđehit và axetanđehit. Axetyl hóa nhóm hiđroxi trước khi nitro hóa.

d) Ngưng tụ *m*–nitrobenzanđehit với etyl propionat với sự có mặt của một bazơ mạnh dưới các điều kiện không có nước.

11.16. a) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Cl_2} \xrightarrow[HCl]{Sn} \xrightarrow{KOH}$

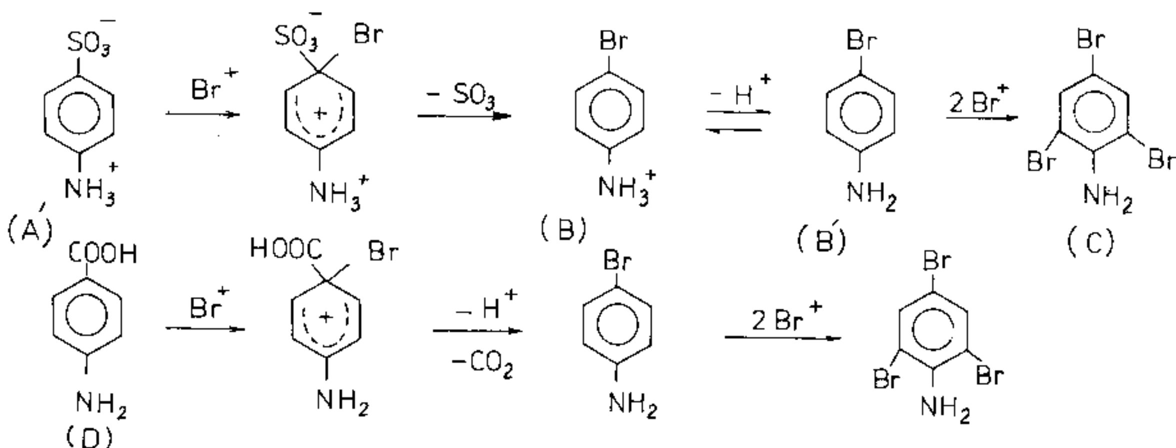


b) Oxi hóa toluen → axit benzoic, nitro hóa rồi chuyển nhóm nitro thành nhóm cacboxyl (thông qua phản ứng Sanmaye với Cu_2CN_2).

c) Điều chế *m*–nitroanilin bằng cách khử với NH_4SH chất *m*–đinitrobenzen. Điazo hóa và ghép thành đinitrobiphenyl nhờ Cu.

11.17. Tồn tại ion lưỡng cực $p-H_3N^+C_6H_4SO_3^-$ (*A*'). Br^+ có khả năng tấn công

đầu tiên vào C của vòng để thế nhóm SO_3 (nhóm đi ra dễ dàng). Ion *p*–bromanilini mới sinh *p*–$BrC_6H_4NH_3^+$ (*B*) là một axit đủ mạnh, mất proton để chuyển thành nhóm amino (trong *B'*), nhóm này hoạt hóa mạnh nhân thơm cho sự thế tiếp tục vào hai vị trí *ortho* khi tác dụng với Br^+. Phản ứng tương tự được thực hiện với (*D*) hợp chất này mất CO_2, cũng là nhóm đi ra dễ dàng

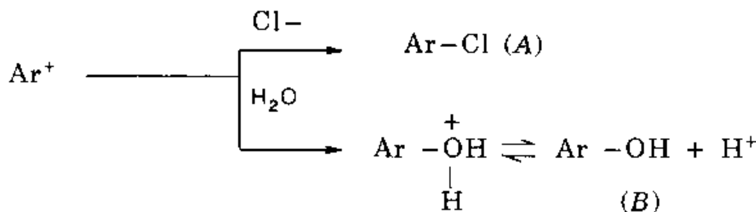


11.18. a) Phản ứng phân hủy xảy ra như sau:

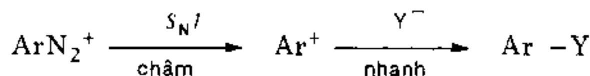


$$Ar-N_2^+ \rightarrow Ar^+ + N_2$$

Sau đó Ar^+ sẽ kết hợp với tác nhân ái nhân có trong dung dịch là Cl^- và H_2O:



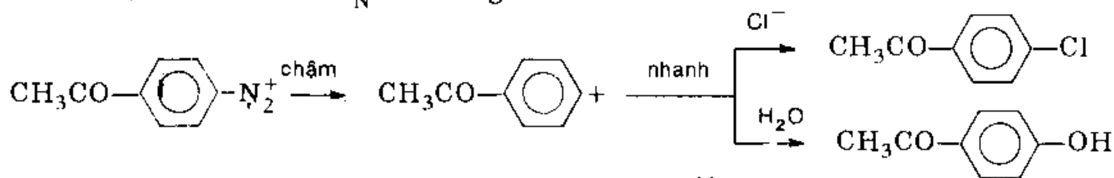
Sự tăng nồng độ Cl^- không ảnh hưởng đến tốc độ phân hủy muối diazoni, điều đó chứng tỏ giai đoạn chậm là giai đoạn phân hủy:



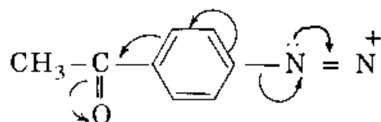
$$ArN_2^+ \xrightarrow[\text{chậm}]{S_N1} Ar^+ \xrightarrow[\text{nhanh}]{Y^-} Ar-Y$$

Ngược lại, sự tăng nồng độ Cl^- làm tăng khả năng kết hợp ion Ar^+ và Cl^- so với sự kết hợp Ar^+ với H_2O

b) Theo cơ chế S_N1 ta cũng có:



Tuy vậy nhờ khả năng hút electron của nhóm >C=O trong axetyl mà sự phân hủy muối diazoni sẽ nhanh hơn



c) Nhóm NO_2 hút electron mạnh hơn nhóm axetyl làm thúc đẩy quá trình phân hủy đầu tiên. Sự thúc đẩy này cùng với sự thêm các tác nhân nucleophin mạnh (Br^-, CN^-) làm thay đổi cơ chế phản ứng đến bậc 2.

Khi thêm NaBr tốc độ phản ứng chưa tỉ lệ với nồng độ [Br^-] điều đó chứng tỏ sự phân hủy xảy ra đồng thời theo phản ứng bậc 1 và bậc 2.

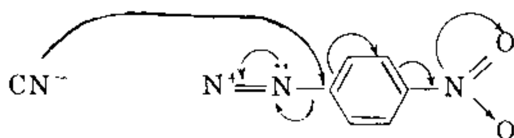
$v_{N2} = k_1$[muối diazoni] $+ k_2$ [muối diazoni] [Br^-] và sản phẩm C là NO_2–C_6H_4–Br.

Khi thêm NaCN, tốc độ phân hủy muối diazoni thực tế tỉ lệ với nồng độ CN^- thêm vào, và sự phân hủy theo phản ứng bậc 1 thực tế không xảy ra.

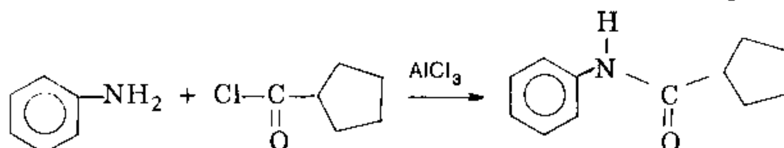
$$v_{N_2} = k_3\text{[muối diazoni]}[CN^-]$$

và sản phẩm D là NO_2–C_6H_4–CN

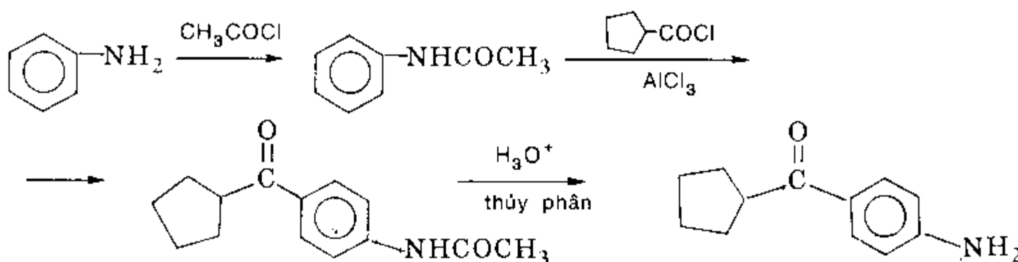
Cơ chế:



11.19. Nếu axyl hóa trực tiếp anilin thì sẽ thu được hợp chất sau:

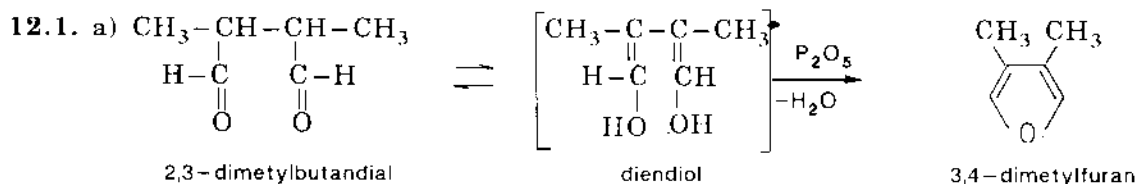


Vì vậy phải khóa nhóm amin, chuyển thành amit:



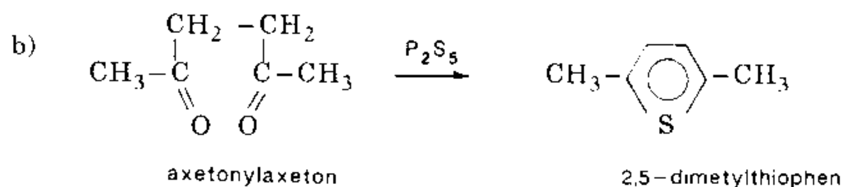
12. HỢP CHẤT DỊ VÒNG

12.1. a)



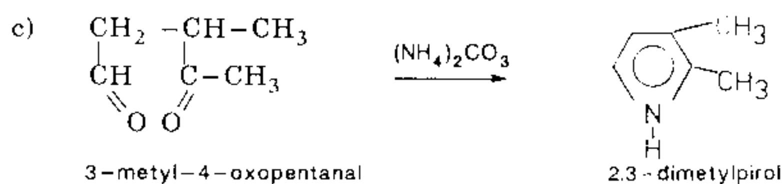
2,3-dimetylbutandial   diendiol   3,4-dimetylfuran

b)



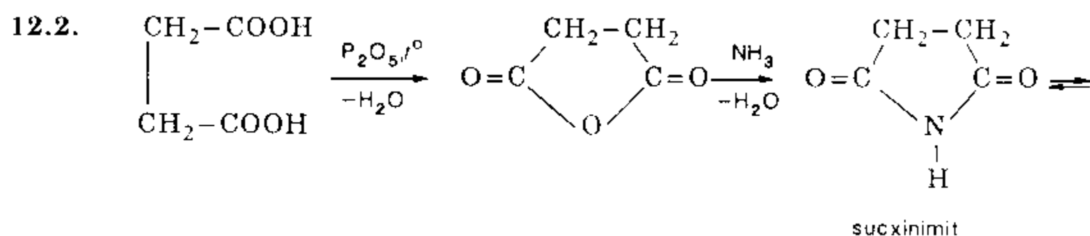
axetonylaxeton   2,5-dimetylthiophen

c)

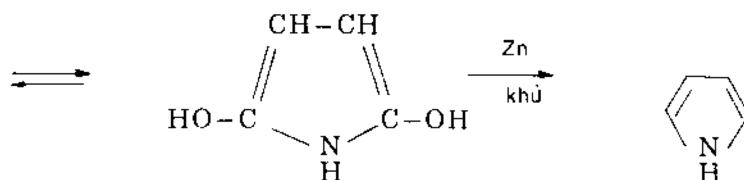


3-metyl-4-oxopentanal   2,3-dimetylpirol

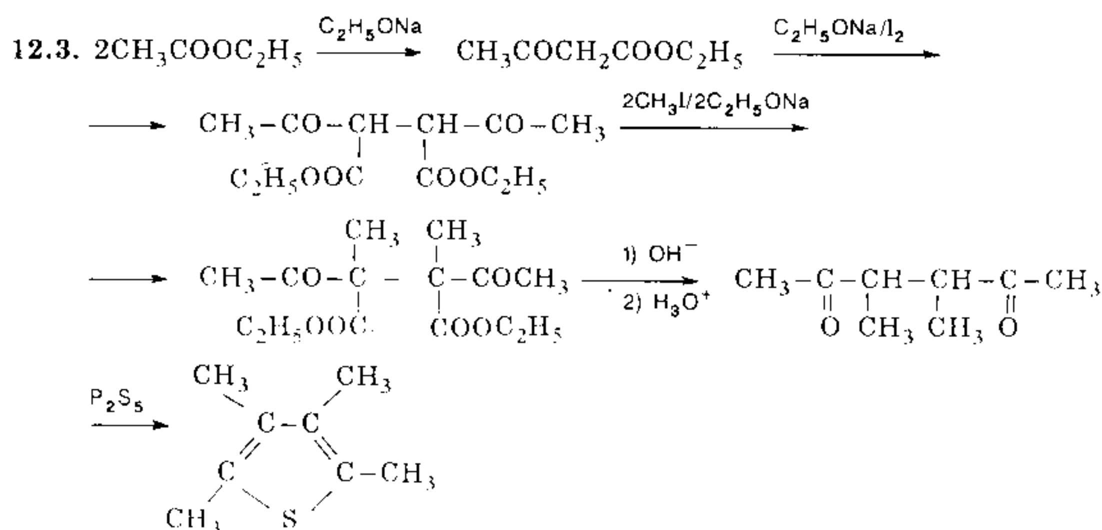
12.2.



sucxinimit



12.3. $2CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa/I_2}$



12.4. a) $C_5H_5N \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} C_5H_4N{-}NO_2 \xrightarrow[2)\ OH^-]{1)\ Sn/HCl} C_5H_4N{-}NH_2$

hoặc

$C_5H_4N{-}CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} C_5H_4N{-}COOH \xrightarrow{SOCl_2} C_5H_4N{-}COCl$

$\xrightarrow{NH_3} C_5H_4N{-}CONH_2 \xrightarrow[OH^-]{NaOBr} C_5H_4N{-}NH_2$

b) $C_5H_4N{-}NH_2 \xrightarrow[2)\ CuCN]{1)\ HNO_2, 0^oC} C_5H_4N{-}CN \xleftarrow{P_2O_5} C_5H_4N{-}CONH_2$

c) 2–aminopiridin không diazo hóa theo cách thông thường và không thể chuyển thành hợp chất xian. Nhóm xiano được điều chế từ amit là tốt nhất.

$C_5H_4N{-}CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} C_5H_4N{-}COOH \xrightarrow{SOCl_2} C_5H_4N{-}COCl \xrightarrow{NH_3} C_5H_4N{-}CONH_2 \longrightarrow$

$\xrightarrow{P_2O_5} C_5H_4N{-}CN$

12.5. $C_6H_4(COOH)(NH_2) + ClCH_2COOH \rightarrow C_6H_4(COOH)(NH{-}CH_2COOH)$

(*A*)

[O, C, CH – COOH, N, H] (*B*) [O, N, H] (*C*) OH, N, H

12.6. *a) Bước 1: Dehidrat hóa*

$CH_2OHCHOHCH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2{=}CH{-}CHO$

glixerin   acrolein

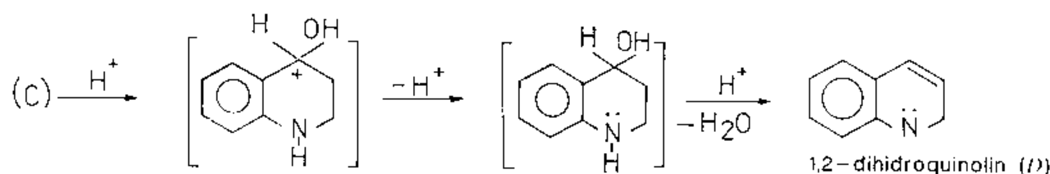
Bước 2: Cộng hợp Michael

$C_6H_5NH_2 + CH_2{=}CHCHO \longrightarrow C_6H_5NHCH_2CH_2CHO$

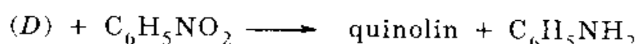
β –(phenylamino)propionandehit

(*C*)

Bước 3: Sự tấn công electrophin:



Bước 4: Oxi hóa với $C_6H_5NO_2$



(D) + $C_6H_5NO_2$ ⟶ quinolin + $C_6H_5NH_2$

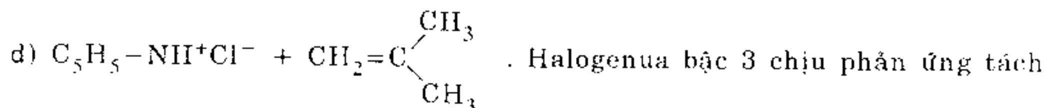
$C_6H_5NH_2$ được hình thành trong giai đoạn oxi hóa được đưa trở lại vào bước 2. Vì vậy $C_6H_5NO_2$ là bị tiêu tốn và chỉ cần một lượng nhỏ anilin để bắt đầu cho phản ứng. Nếu dùng chất oxi hóa khác nitrobenzen thì phải cần một đương lượng anilin, $FeSO_4$ điều chỉnh sự oxi hóa mãnh liệt.

b) Acrolein sẽ bị polime hóa thành axit.

12.7. a) Piriđin là bazơ Bronstet, cho muối piriđini clorua $C_5H_5NH^+Cl^-$

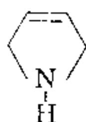
b) Piriđin là tác nhân nucleophin, phản ứng với $B(CH_3)_3$ là axit Liuyt để cho $C_5H_5N-B(CH_3)_3$

c) Hình thành N−metylpiriđini iođua $C_5H_5-NCH_3^+I^-$ trong phản ứng thế S_N2.

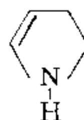


d) $C_5H_5-NH^+Cl^-$ + $CH_2=C(CH_3)_2$. Halogenua bậc 3 chịu phản ứng tách $E2$ thay cho phản ứng thế S_N2.

12.8. a) Con số trong tên gọi chỉ vị trí H cộng hợp. Hai chất có thể là:



2,5-dihidropirol (A)

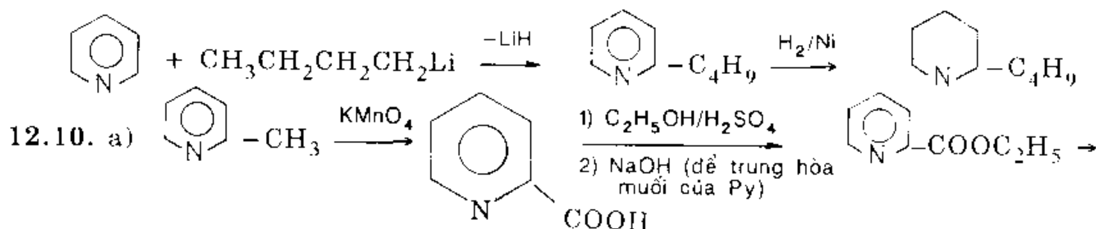


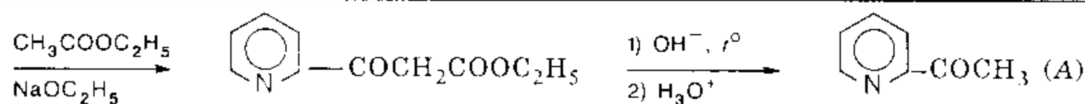
2,3-dihidropirol (B)

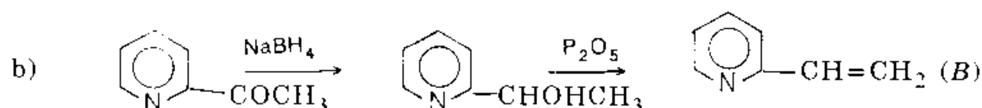
b) Đồng phân A cho $HOOCCH_2NHCH_2COOH$ (C) và đồng phân B cho $HOOCCH_2CH_2NHCOOH$ (D). Chỉ có A có thể tổng hợp từ 2 mol $ClCH_2COOH$ và NH_3. Vậy đồng phân A thoả mãn

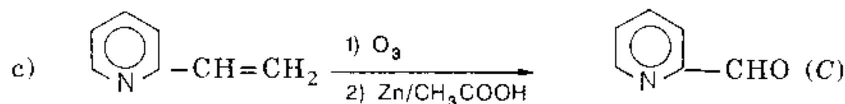
12.9. a) Piriđin là hợp chất không hoạt hóa giống như nitrobenzen, và vì vậy nó không bị ankyl hóa hoặc axyl hóa.

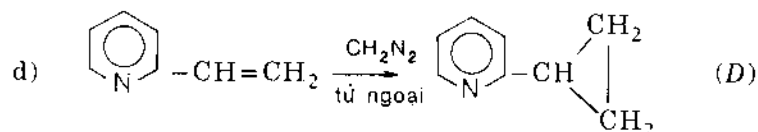
b) Có thể ankyl hóa bằng sự thế nucleophin R^- (hoặc Ar^-)



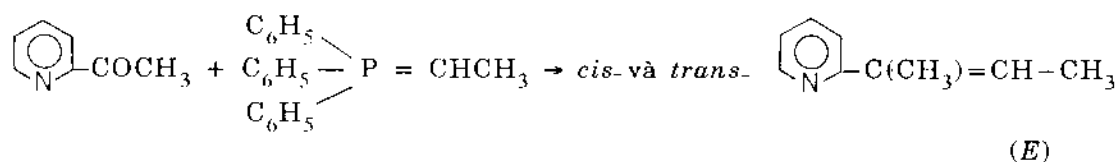


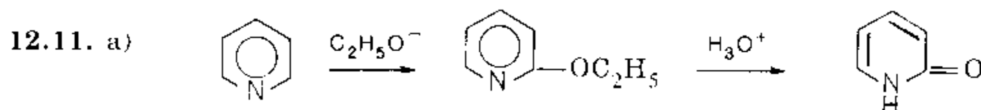




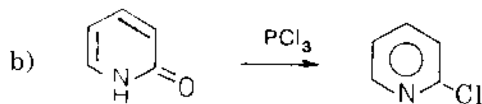


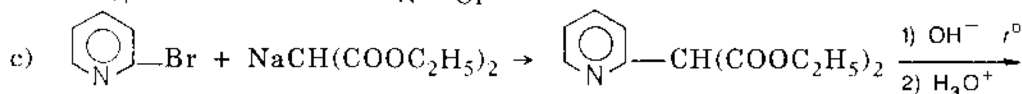
e) Dùng phản ứng Vittic:

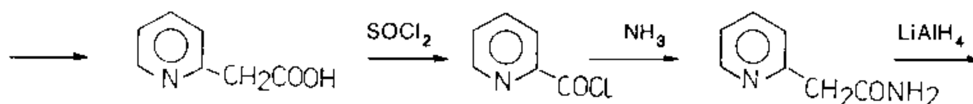


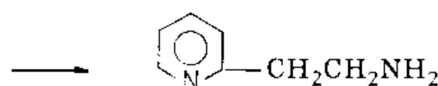


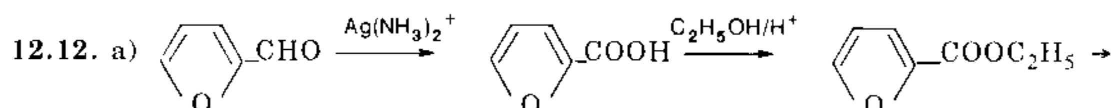
Hiđroxyl hóa trực tiếp piriđin cho hiệu suất thấp vì OH^- không phải là tác nhân nucleophin đủ mạnh.

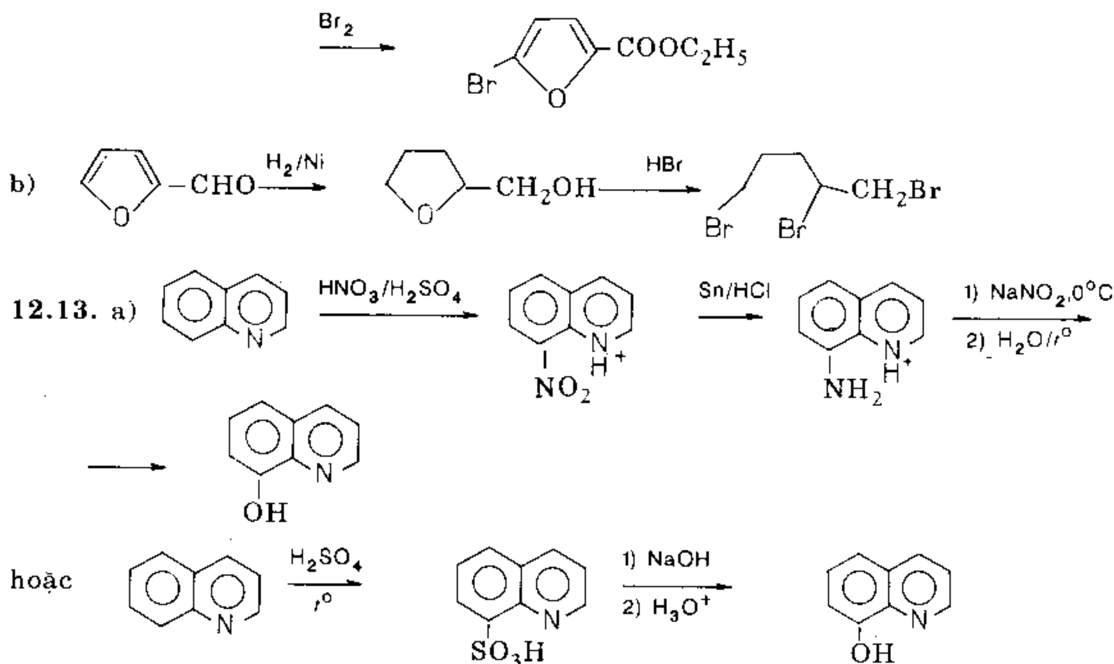






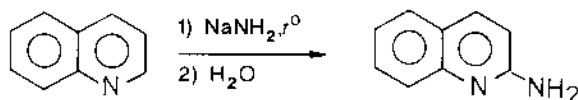




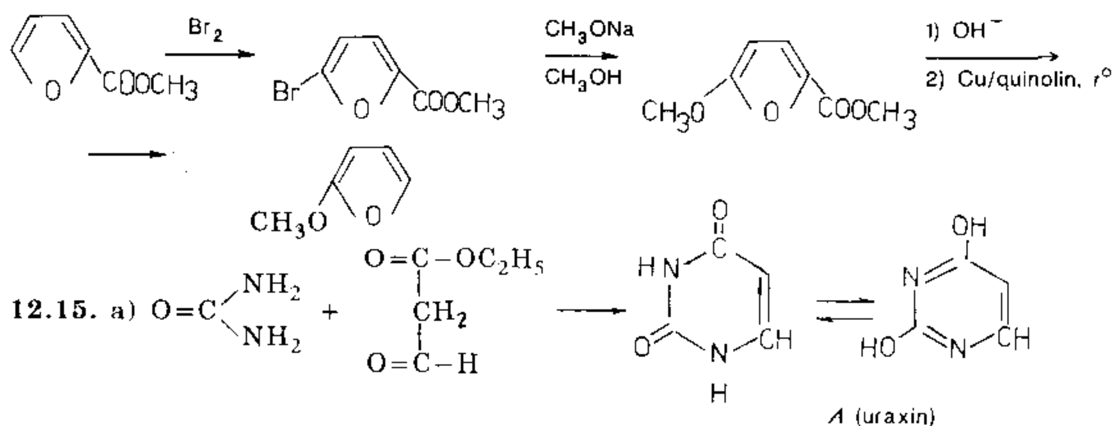


Chú ý: Trong cả hai trường hợp ở giai đoạn đầu cần loại đồng phân ở vị trí 5.

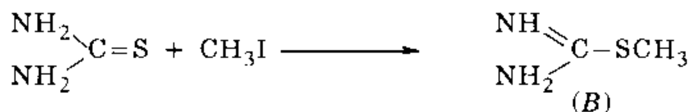
b) Cũng giống như piridin, quinolin tiếp nhận phản ứng thế nucleophin ở vị trí 2 và 4:

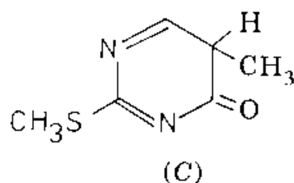


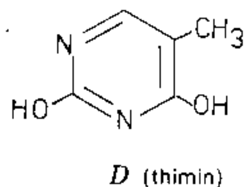
12.14. Furan là hợp chất đơn dị vòng thơm 5 cạnh điển hình và không giống piridin, nó không tiếp nhận phản ứng thế nucleophin. Tuy vậy, halogen có thể thế được nếu nhóm thế có thể làm bền hợp chất trung gian. Nhóm hoạt hóa được chọn là COOR(H) vì dễ bị tách ra.



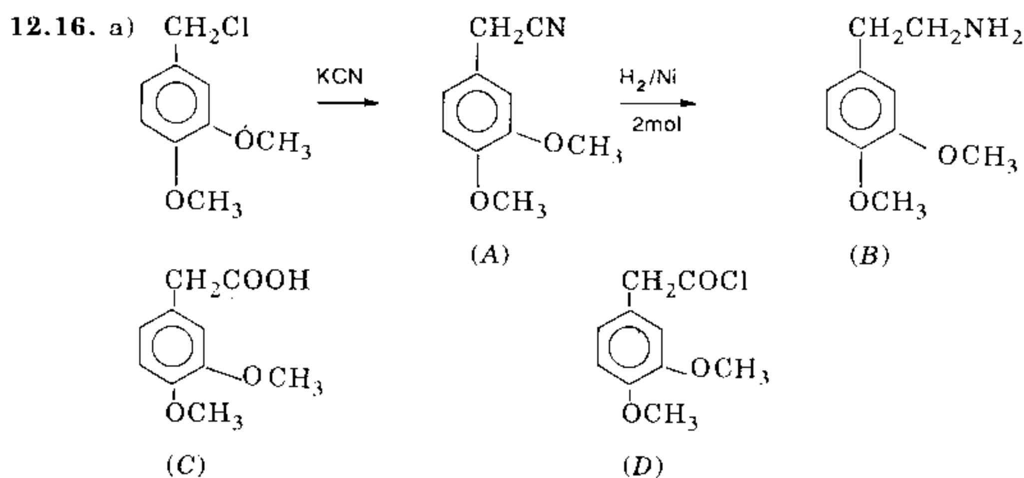
b)

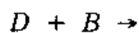


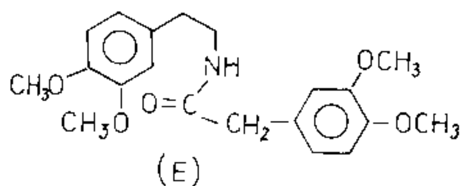


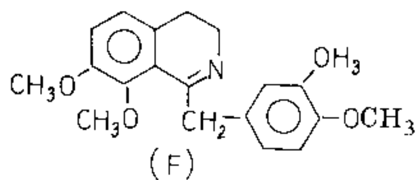


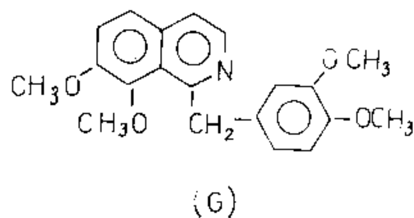
12.16. a)







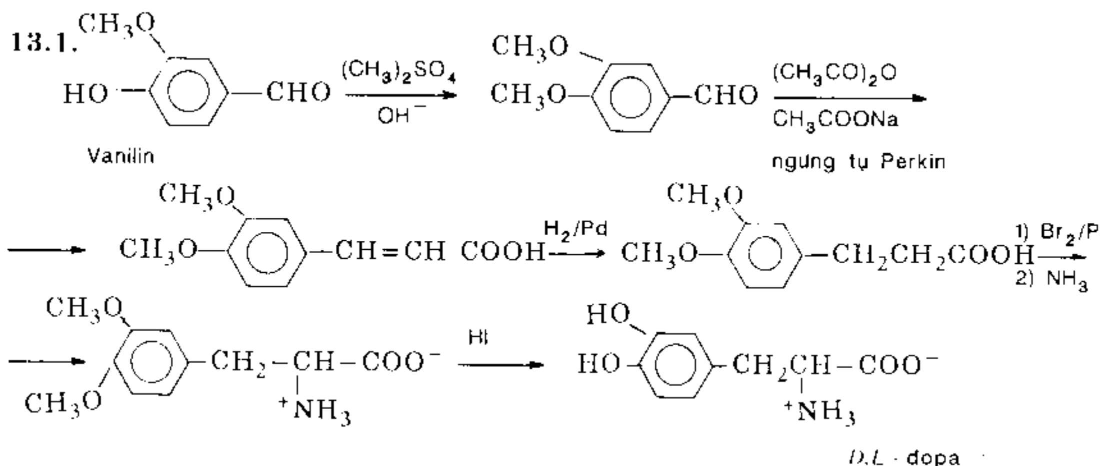




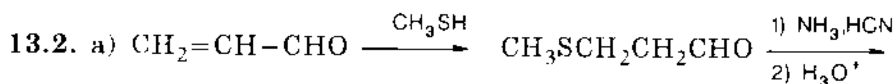
b) Chứa dị vòng isoquinolin.

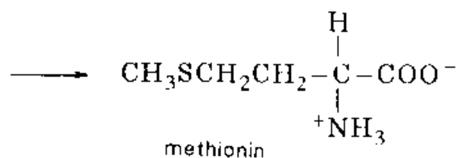
13. HỢP CHẤT TẠP CHỨC

13.1.

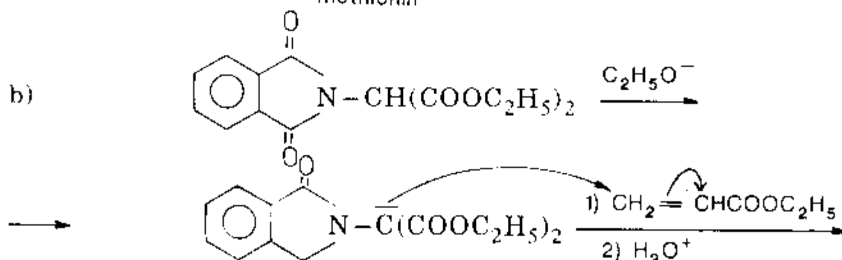


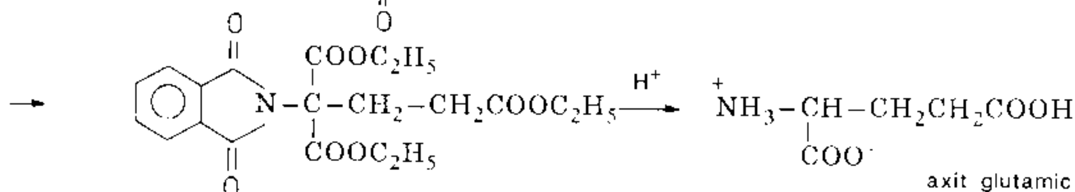
13.2. a)



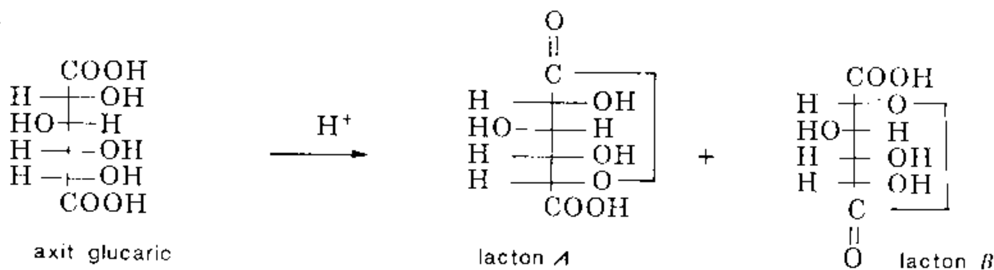


b)

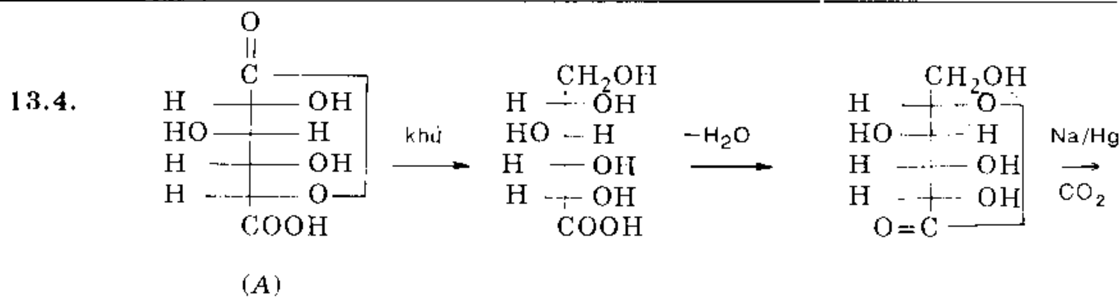




13.3.



13.4.

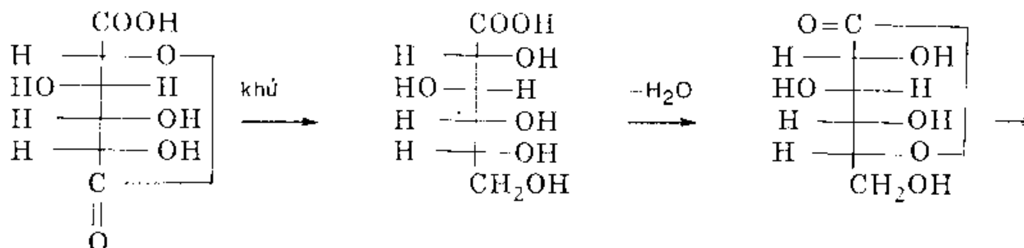


(*A*)

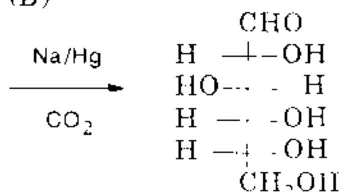


quay 180° theo chiều kim đồng hồ

L−gulozơ



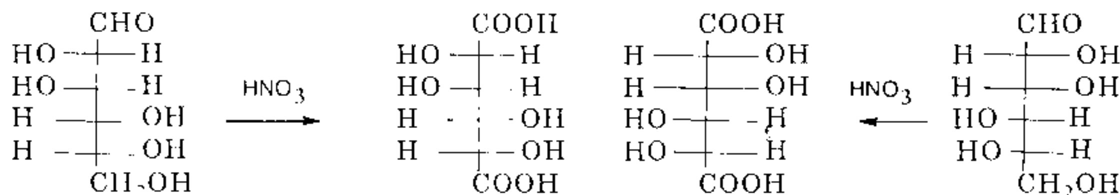
(*B*)



D−glucozơ

13.5. a) Không có

b) Chúng là các đối quang (xem hình vẽ)



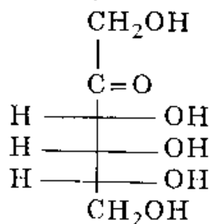
D−mannozơ axit *D*−andaric axit *L*−andaric *L*−mannozơ

13.6. (*A*) 2−amino−2−đezoxi −*D*−glucozơ (*D*−glucozamin)

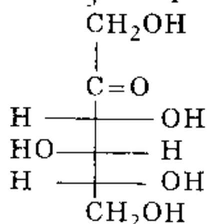
(*B*) 2−flo−2−đezoxi−*D*−glucozơ

(*C*) 6−đezoxi−*L*−galactozơ (*L*−fucozơ)

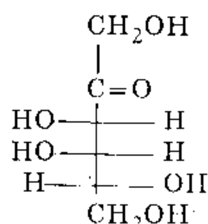
13.7. a) Dãy *D* có nhóm OH ở C_5 bên phía phải :



D−pxicozơ

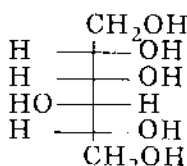


D−socbozơ

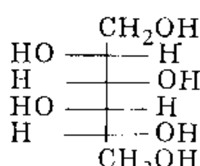


D−tagatozơ

b) *D*−socbozơ cho:



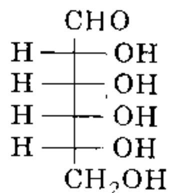
\+



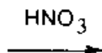
Cả hai đều là quang hoạt

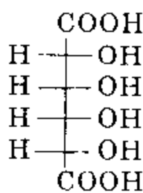
c) D−tagatozơ.

13.8. Có hai chất:

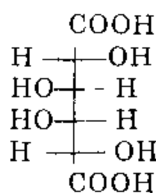


D−anlozơ

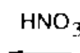


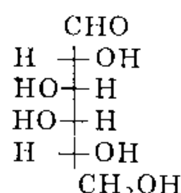


axit *meso*−anlaric



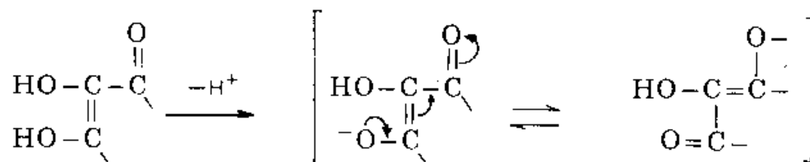
axit *meso*−galactaric



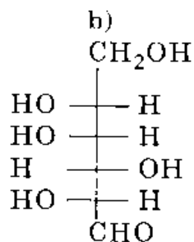


D−galactozơ

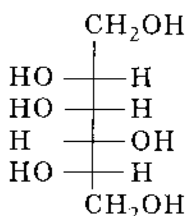
13.9. a) Anion được hình thành bởi sự tách H enolic là bền vì điện tích được giải tỏa đến O của C=O qua liên kết C=C



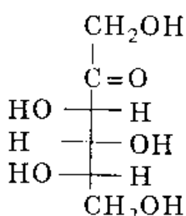
b)



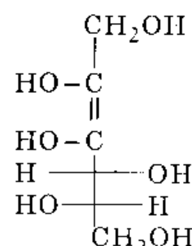
D−glucozơ (quay 180°)



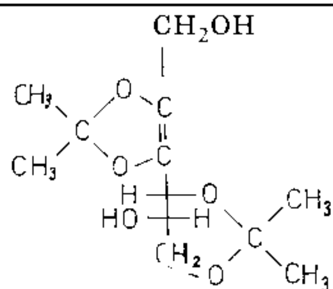
D−socbitol (*A*)



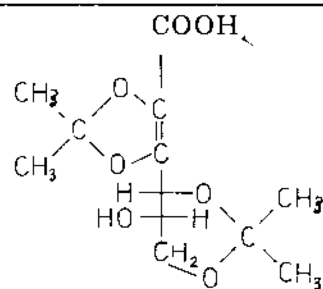
L−socbozơ (*B*)



endiol của *B* (*B'*)

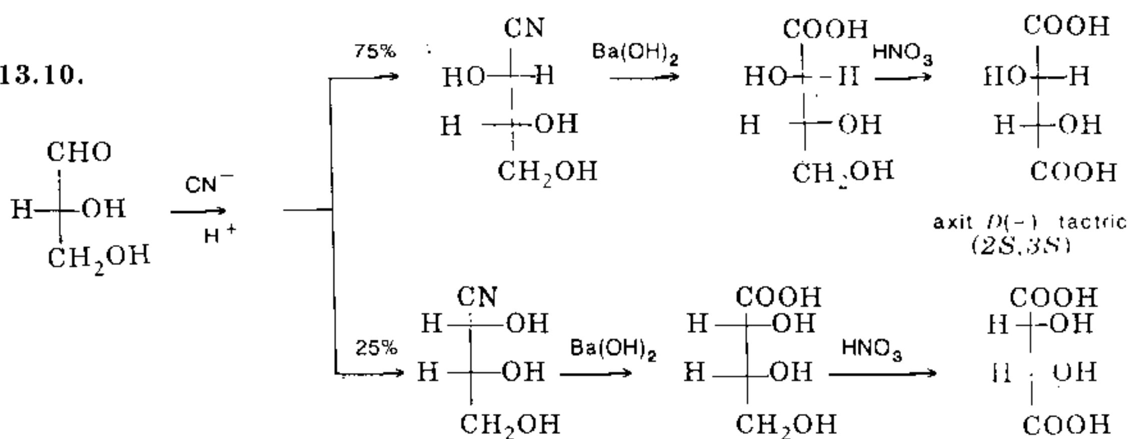


diaxetonua (*C*)



(*D*)

13.10.



14. BÀI TẬP LIÊN QUAN ĐẾN NHIỀU CHƯƠNG

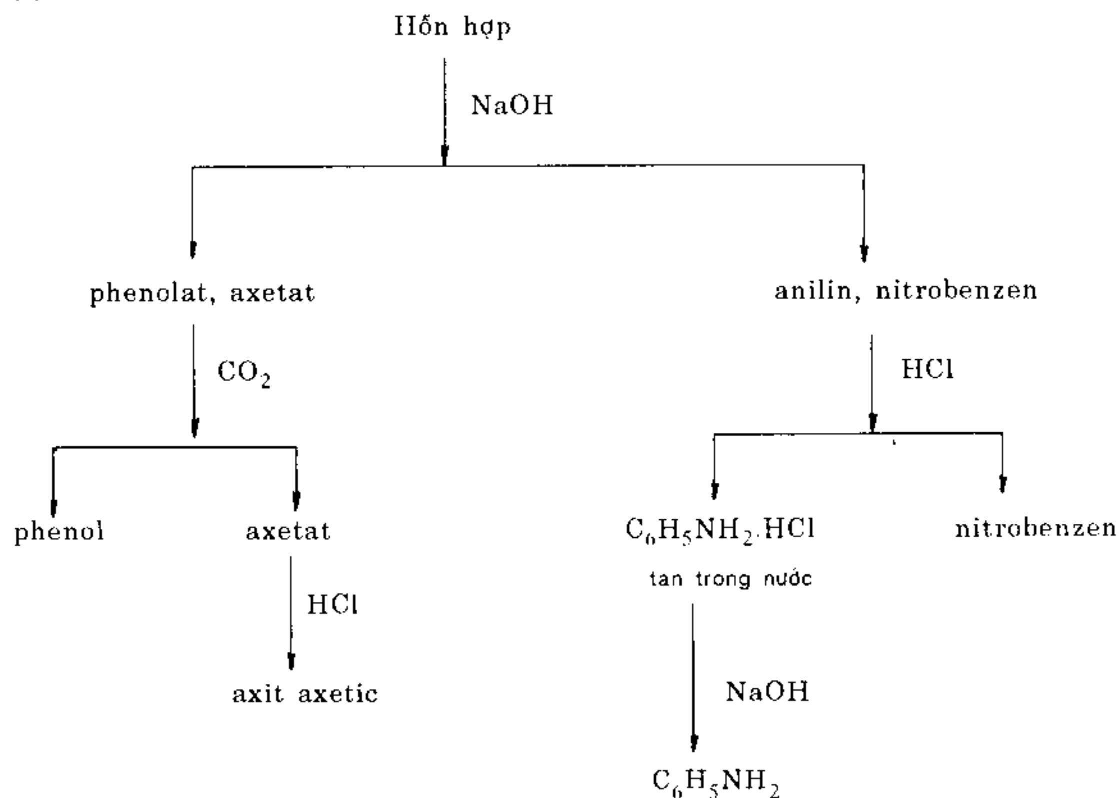
14.1. a) Chiết axit octanoic bằng natri bicacbonat. Sau đó chiết bằng NaOH, butyl axetoaxetat tạo được muối natri hòa tan. Chiết tributylamin bằng axit loãng.

b) Chiết butyl hiđro malonat bằng dung dịch bicacbonat. Chiết 1−nitrobutan bằng dung dịch natri hiđroxit. Sau đó tách octanon−2 bằng sản phẩm cộng bisunfit.

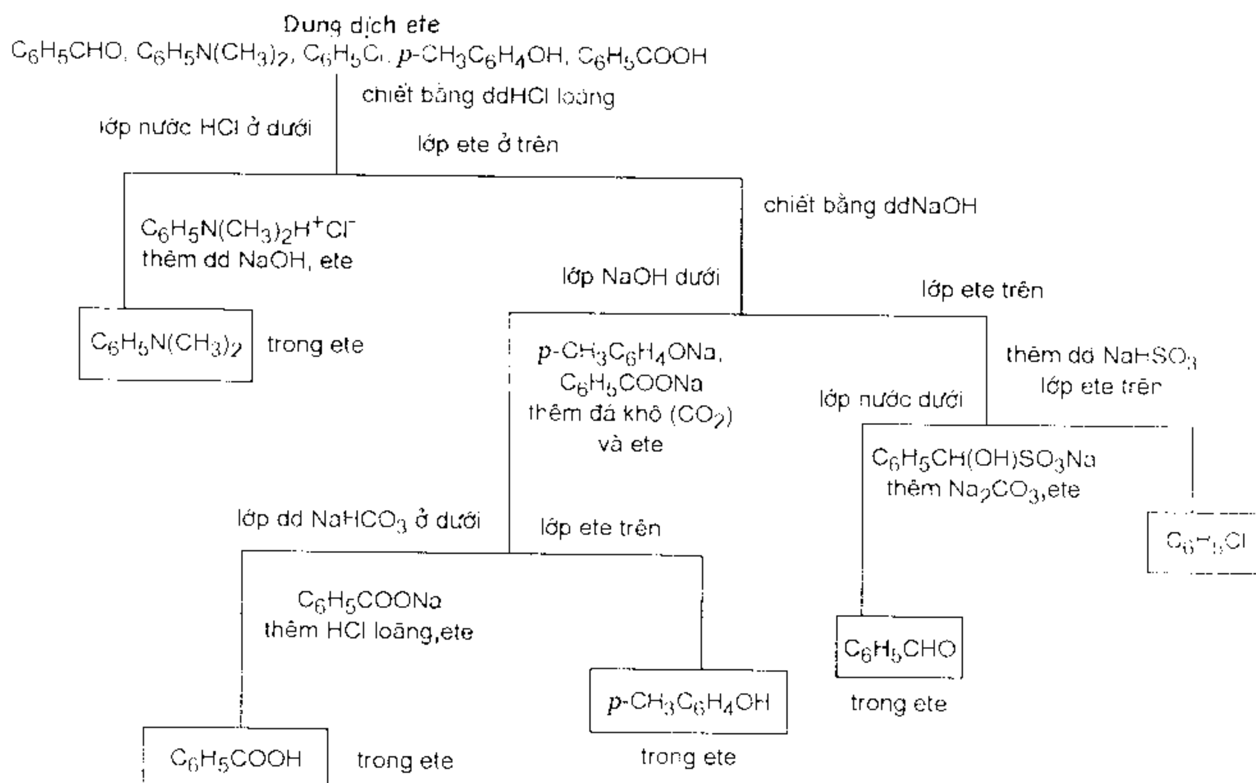
14.2. a) Chiết CH_3OH bằng nước, rồi axit hexanoic bằng dung dịch NaOH loãng. Phân tách anđehit qua phản ứng cộng bisunfit.

b) Chiết axit fomic bằng nước, axit trietylaxetic bằng dung dịch NaOH loãng. Hexanon−2 tạo sản phẩm cộng bisunfit (lọc thì loại được hexanon−3).

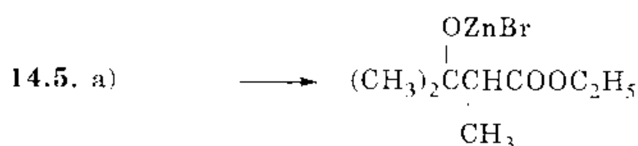
14.3.



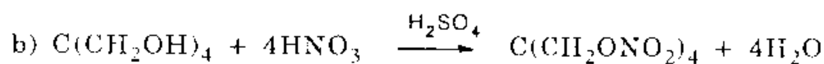
14.4.



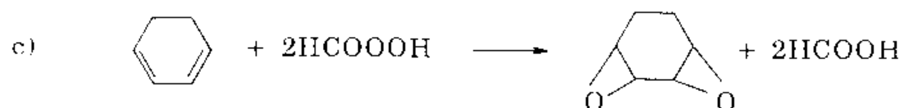
14.5. a)



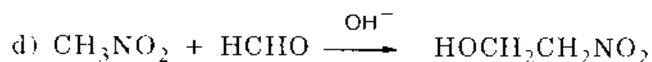
$$\longrightarrow (CH_3)_2\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OZnBr}{\overset{|}{C}}}CHCOOC_2H_5$$



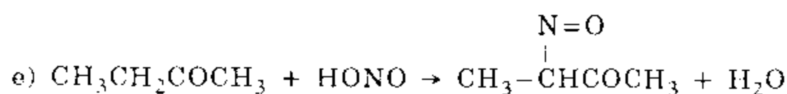
b) $C(CH_2OH)_4 + 4HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C(CH_2ONO_2)_4 + 4H_2O$



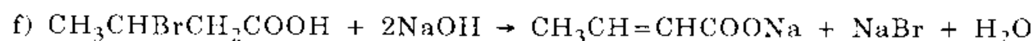
c) $+ 2HCOOOH \longrightarrow$ $+ 2HCOOH$



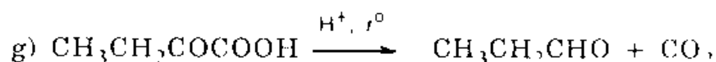
d) $CH_3NO_2 + HCHO \xrightarrow{OH^-} HOCH_2CH_2NO_2$

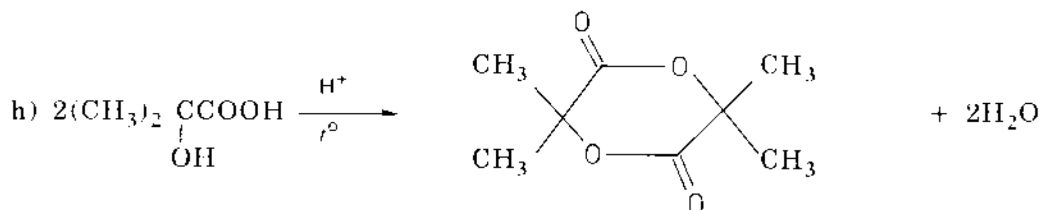


e) $CH_3CH_2COCH_3 + HONO \rightarrow CH_3-\overset{\displaystyle N=O}{\overset{|}{C}}HCOCH_3 + H_2O$

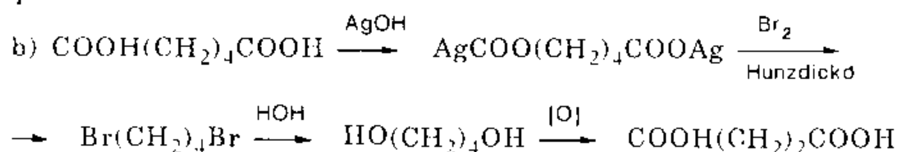


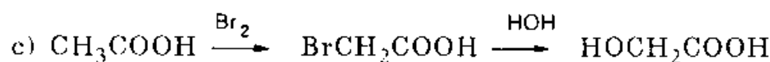
f) $CH_3CHBrCH_2COOH + 2NaOH \rightarrow CH_3CH=CHCOONa + NaBr + H_2O$

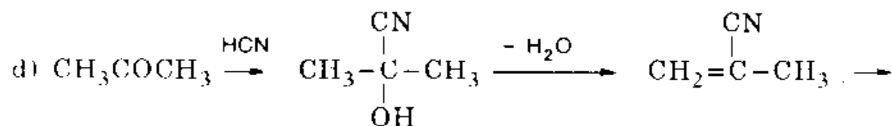


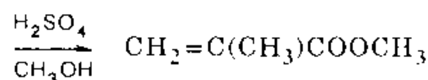


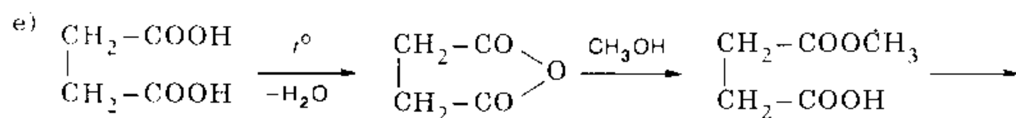
14.6. a) Dùng $LiAlH_4$ khử axit sucxinic thành diol; chuyển diol này thành dibromua, cho dibromua tác dụng với NaCN rồi thủy phân dinitrin thành axit adipic.

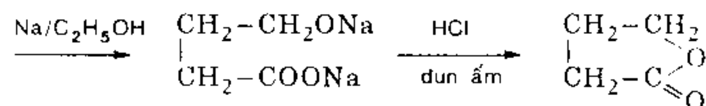


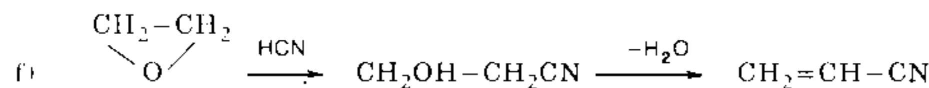


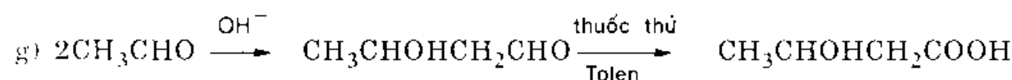




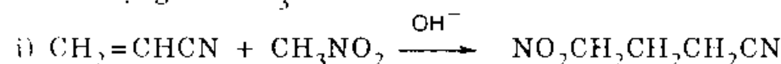






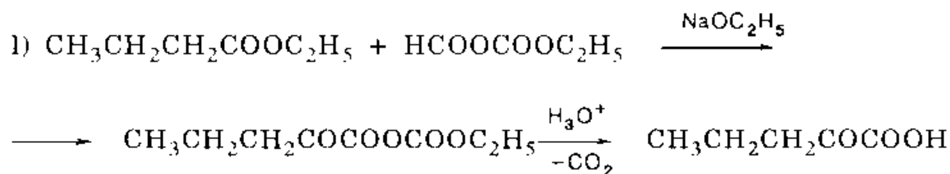


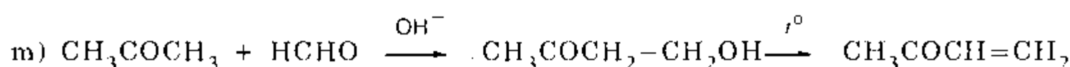
h) Cộng nitrometan theo cộng 1,4, rồi tiến hành phản ứng ankyl hóa nhờ khử hóa với lượng dư NH_3

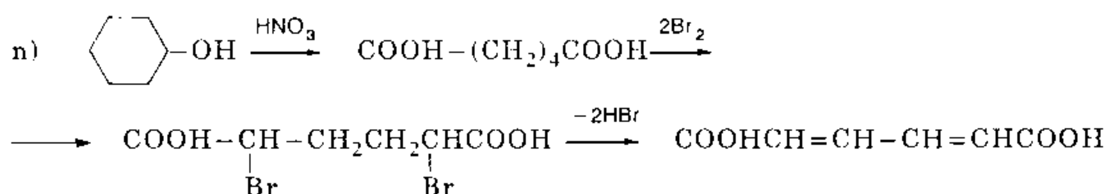


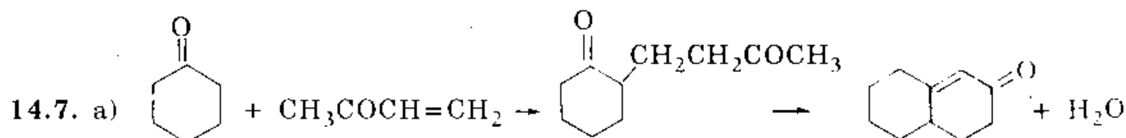
j) Cộng pentandion−2,4 vào acrilonitrin nhờ chất xúc tác bazơ. Dion này được điều chế nhờ xử lí este axetoaxetic với axetyl clorua, rồi thủy phân bằng axit.

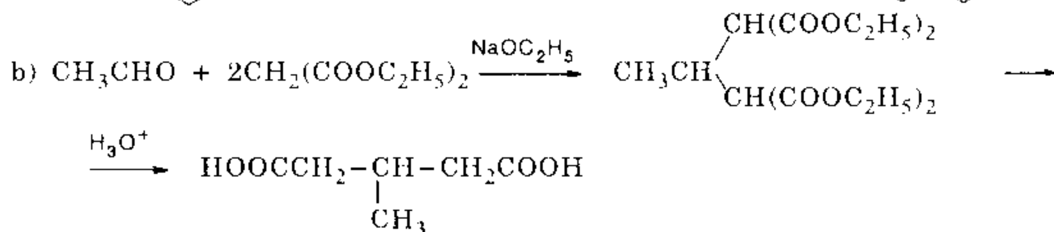
k) Ankyl hóa este malonic bằng C_2H_5I. Tạo muối natri của sản phẩm này và xử lí với I_2. Thủy phân thu sản phẩm.

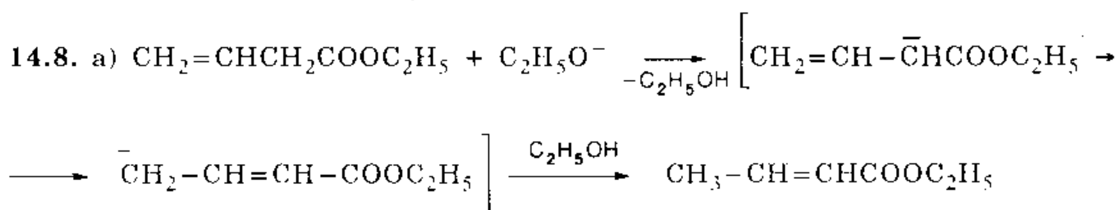


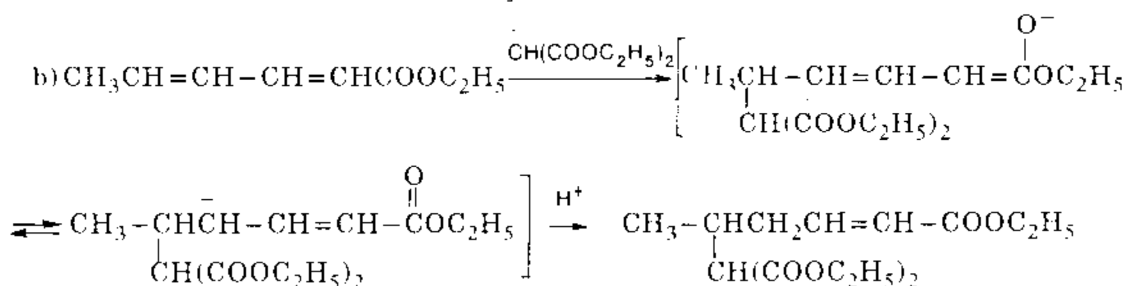


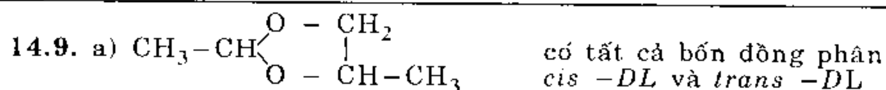








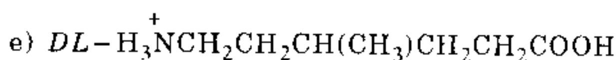


14.9. a) 
có tất cả bốn đồng phân *cis* –*DL* và *trans* –*DL*

b) 
hai đồng phân, *D* và *L*

c) Một chất

d) Hỗn hợp *DL*

e) 

14.10. Chuyển các nhóm CH_3, CN, CHO và $COCH_3$ thành nhóm cacboxyl rồi decacboxyl hóa. Chuyển nhóm nitro thành amino rồi loại bỏ qua hợp chất diazo. Tách nhóm SO_3H bằng thủy phân; tách nhóm hiđroxi phenol bằng cách tương tác với đietyl este của axit photphorơ rồi khử sản phẩm của phản ứng bằng Li + NH_3 lỏng (hoặc chưng cất phenol với bột kẽm ở 400°C). Thế halogen bằng nhóm CN, nitrin được thủy phân thành axit cacboxylic rồi decacboxyl hóa. Khử I bằng tác dụng của HI. Loại brom bằng phản ứng hiđro hóa dùng xúc tác.

14.11. a) 4–nitro–1,3–đimetoxibenzen.

b) Thế vào vị trí *ortho* của nhóm axetamino (định hướng mạnh hơn).

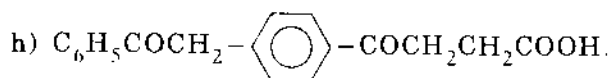
c) Thế vào vị trí *ortho* của nhóm metyl và vị trí *meta* của nhóm $COCH_3$.

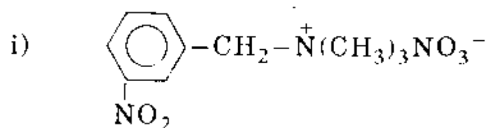
d) Thế vào vị trí *ortho* của nhóm CH_3 (thể tích nhỏ).

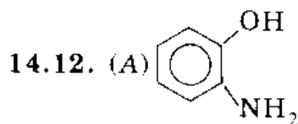
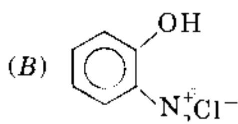
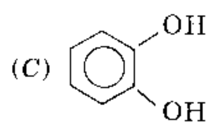
e) Trong điều kiện nhẹ nhàng được axit 2–nitrophenol–4–sunfonic; còn trong điều kiện mạnh hơn được 2,4–đinitrophenol, thậm chí đến axit picric.

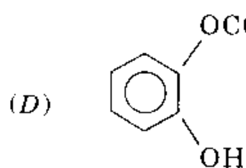
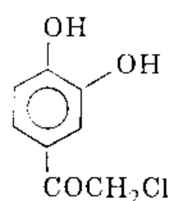
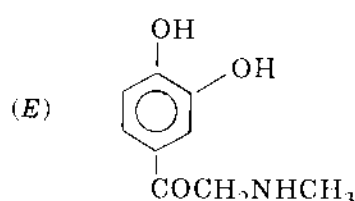
f) 2,4,5–trimetylaxetophenon.

g) 2,4–diclonitrobenzen.

h) 

i) 

14.12. (*A*)  (*B*)  (*C*) 

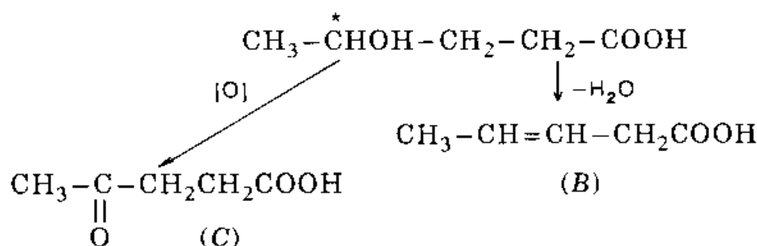
(*D*)    (*E*) 

14.13. *A* là một axit vì tan trong bazơ, có nhóm OH vì xảy ra phản ứng loại nước.

B là anken vì khi ozon phân ta thu được hai anđehit CH_3CHO và $CHO-CH_2COOH$.

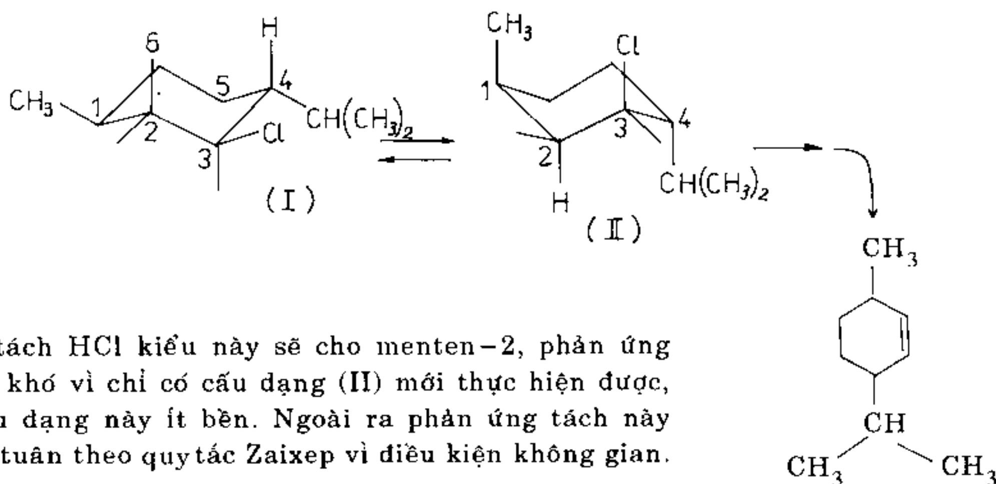
C là một xeton có nhóm CH_3CO- vì cho phản ứng halofom và 2,4-đinitrophenylhiđrazon.

Vậy công thức của *A* là:



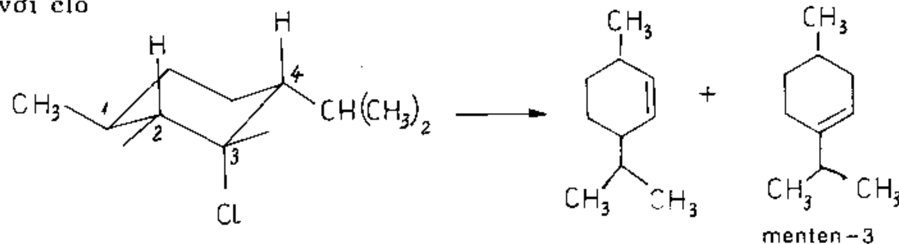
14.14. Khả năng phản ứng khác nhau của dẫn xuất halogen có thể giải thích là do yêu cầu hóa lập thể của phản ứng tách *E2*.

Mentyl clorua (I) chỉ có một khả năng tách loại *trans* HCl: tách clo ở C^3 và H ở C^2



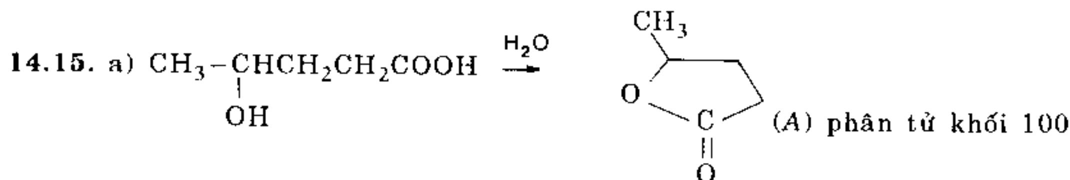
Sự tách HCl kiểu này sẽ cho menten-2, phản ứng xảy ra khó vì chỉ có cấu dạng (II) mới thực hiện được, mà cấu dạng này ít bền. Ngoài ra phản ứng tách này không tuân theo quy tắc Zaixep vì điều kiện không gian.

Ngược lại, neomentyl clorua dễ dàng cho hỗn hợp sản phẩm menten-2 và menten-3 vì cả hai H đều ở vị trí *trans* so với clo



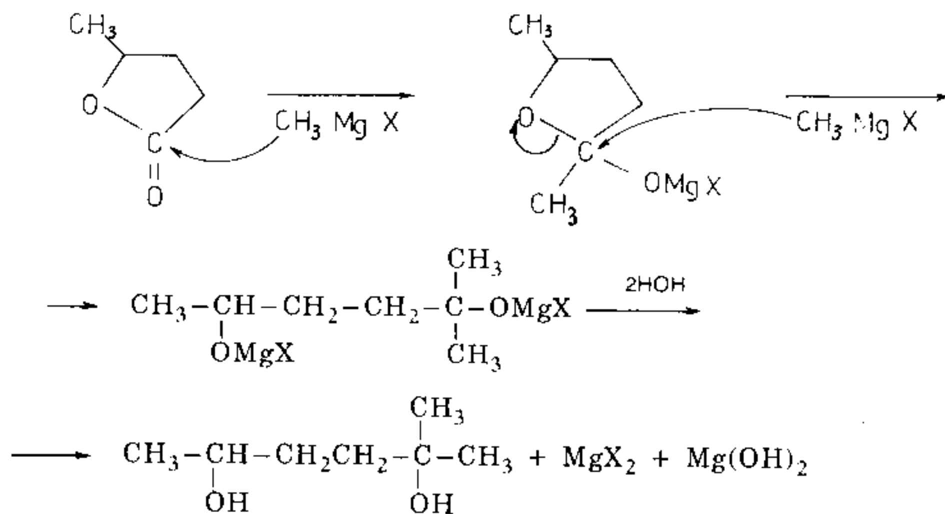
Menten-3 được tạo thành nhiều hơn menten-2, ở đây HCl được tách ra theo quy tắc Zaixep, không có mâu thuẫn giữa yếu tố không gian và quy luật định hướng.

14.15. a)

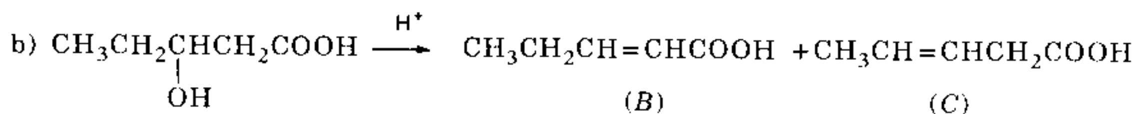


$\nu_{C=O}$ của axit là $1730cm^{-1}$

trong lacton có sự chuyển dịch hipxocrom $\nu_{C=O}$ $1780cm^{-1}$

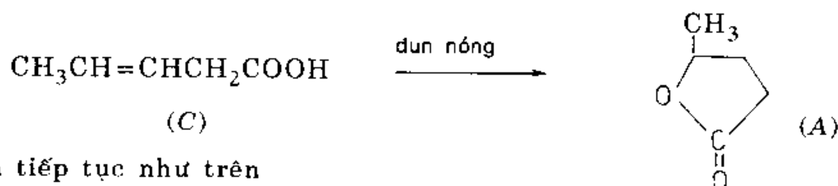


$\longrightarrow$ $CH_3-CH(OH)-CH_2CH_2-C(CH_3)(OH)-CH_3 + MgX_2 + Mg(OH)_2$



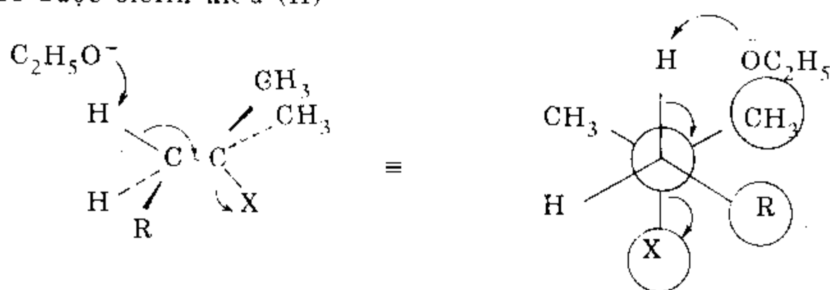
Phổ hồng ngoại của *B* có vạch $\nu_{C=C}$ và $\nu_{C=O}$ liên hợp

Phổ hồng ngoại của C có vạch $\nu_{C=C}$ và $\nu_{C=O}$ không liên hợp.

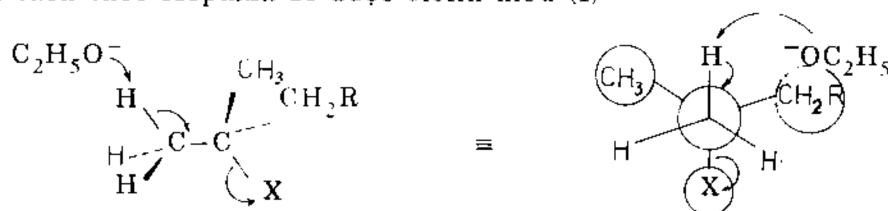


và tiếp tục như trên

14.16. a) Tách *E2* là tách loại *trans*, có thể thực hiện theo hai hướng: tách theo Zaixep sẽ được olefin kiểu (II)



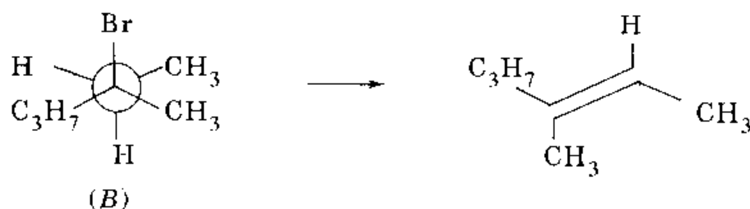
và tách theo Hopman sẽ được olefin kiểu (I)



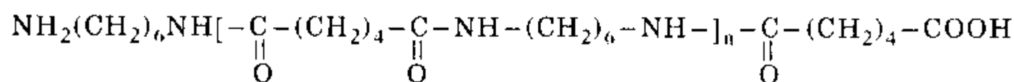
Rõ ràng trong trường hợp đầu có sự tương tác không gian giữa R, X và CH_3 mạnh hơn trong trường hợp sau. Nếu R là CH_3 sự phức tạp như thế không xảy ra, nó bắt đầu thể hiện khi R là C_3H_7. Trong trường hợp này phản ứng tách đã có xu hướng theo Hopman và khuynh hướng này tăng khi tăng thể tích R.

b) So với kali etylat thì kali *tert*− butylat có thể tích lớn hơn nên sẽ làm tăng ρ rõ ràng hơn. *tert*−Butylat sẽ tấn công vào H của nhóm CH_3 ở đầu mạch (trong công thức phối cảnh rõ ràng R làm cản trở sự tấn công của bazơ khi tách theo Zaixep). Bazơ cho anion có thể tích lớn, sẽ hướng phản ứng theo con đường tạo thành olefin có ít nhóm thế.

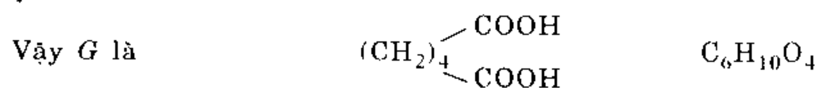
c) Nếu *B* có cấu hình R thì sản phẩm là *cis*−3−metylhexen−2.



14.17. Nilon 6,6 là một polipeptit:



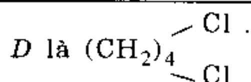
Nó được tạo thành do phản ứng trùng ngưng giữa hexametilenđiamin và axit ađipic

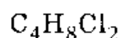


G được điều chế từ *E*. Vậy *E* là một đinitrin

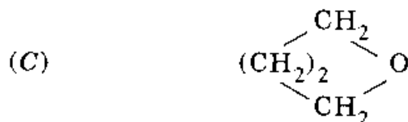


Hợp chất đinitrin được điều chế từ dẫn xuất halogen và KCN vậy *D* là dẫn xuất đihalogenua

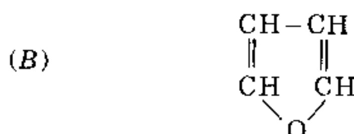




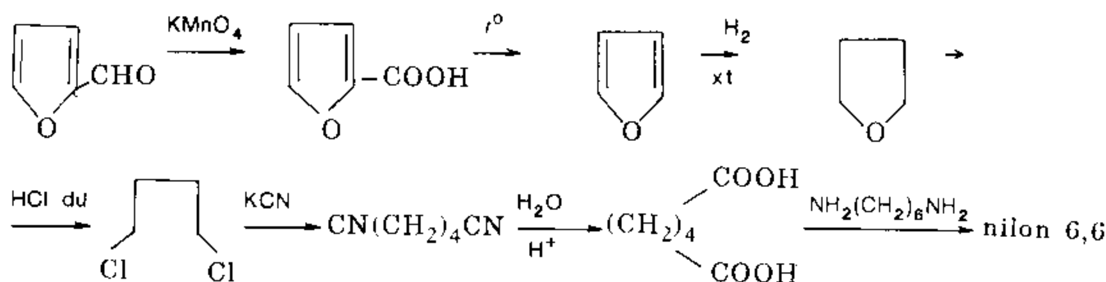
D được điều chế từ *C* khi tác dụng với lượng dư HCl. *C* có 1 nguyên tử oxi nhưng oxi không nằm trong nhóm chức OH (phổ hồng ngoại) và không bền với axit sunfuric đặc, lạnh. Vậy *C* có thể là một ete vòng kiểu



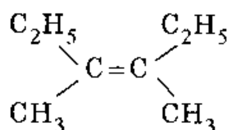
C nhận được là do cộng hợp *B* với hiđro và xúc tác, vậy *B* là hợp chất chưa no:



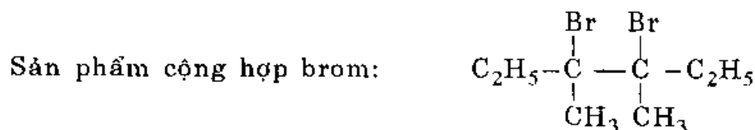
Theo đầu bài, *X* phải là một hợp chất có nhóm cacbonyl vì phản ứng với thuốc thử Sip và với phenylhidrazin. Với công thức $C_5H_4O_2$ có thể suy ra *X* là một fufurol. Khi oxi hóa fufurol ta sẽ được axit



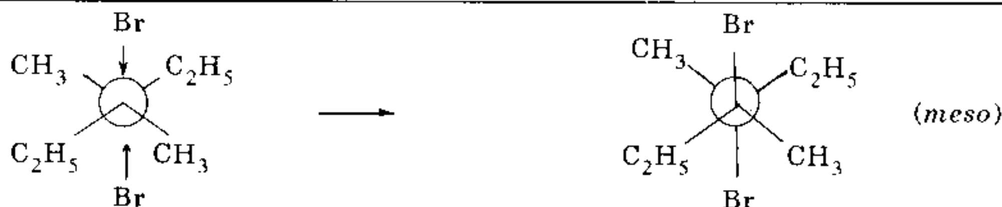
14.18. a) Hợp chất etilenic có cấu tạo:



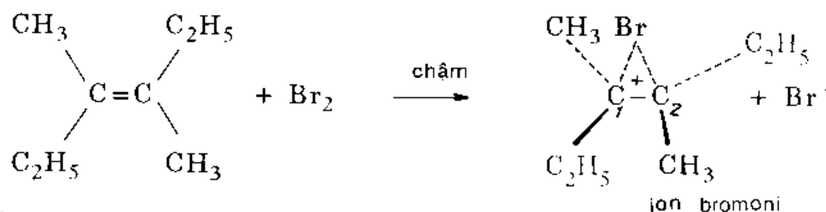
Thật vậy, khi ozon phân hợp chất này chỉ cho metyletylxeton.



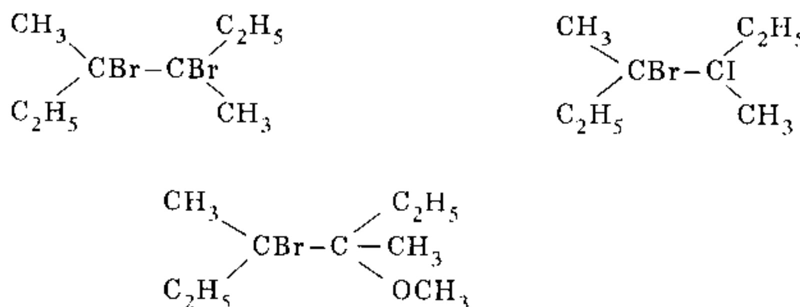
có 2 nguyên tử C* cạnh nhau. Bởi vì đồng phân lập thể nhận được là không quang hoạt, còn sự brom hóa là sự cộng hợp *trans* vì vậy anken ban đầu phải có cấu hình *trans*



b) Vì phản ứng brom hóa là bậc hai nên giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng là lưỡng phân tử, đó là sự tấn công của brom vào anken.



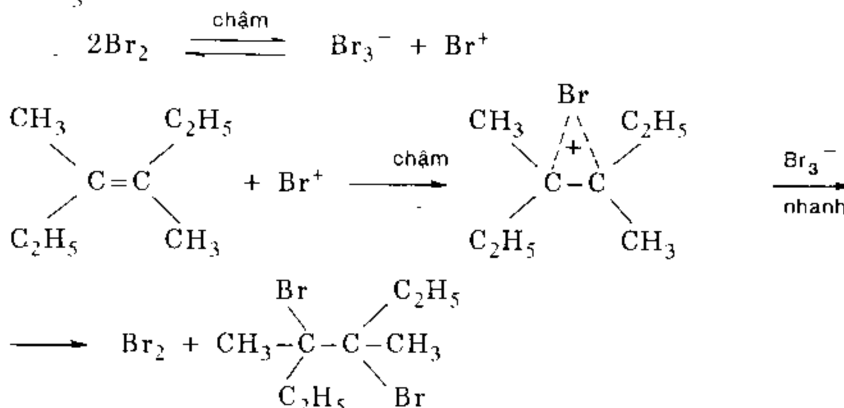
ba sản phẩm:



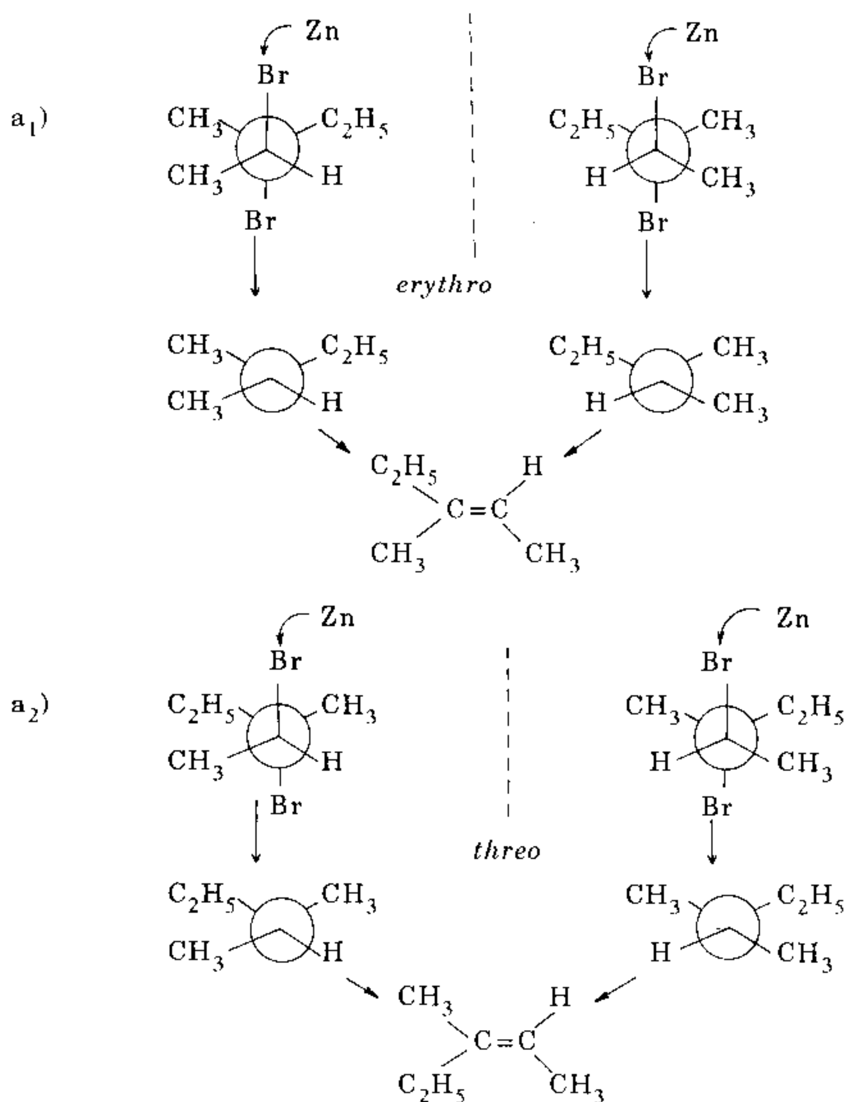
Việc tấn công vào nguyên tử C^1 hoặc C^2 là như nhau. Tỉ lệ sản phẩm của phản ứng cộng hợp phụ thuộc vào độ nucleophin của tác nhân tham gia ở giai đoạn nhanh. Độ nucleophin được xếp theo thứ tự $I^- > Br^- > OCH_3^-$ do đó tỉ lệ sản phẩm phản ứng như sau (%): bromiođua > đibromua > metoxibromua.

c) Hai phân tử Br_2 tham gia vào giai đoạn chậm của phản ứng, khi ấy sẽ tạo thành ion Br_3^-

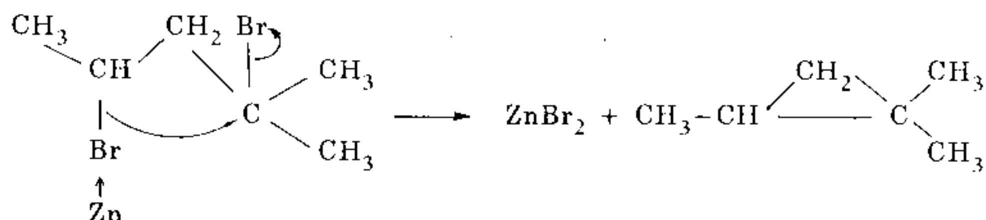
$$2Br_2 \underset{}{\overset{\text{chậm}}{\rightleftharpoons}} Br_3^- + Br^+$$



14.19. a) 2,3–đibrom–3–metylpentan $CH_3CHBrCBr(C_2H_5)-CH_3$ có 2 nguyên tử C* do đó có hai đôi đối quang



b) Khi chế hóa 2,4–đibrom–4–metylpentan với kẽm có thể xảy ra sự tách loại halogen dẫn đến sự tạo thành vòng xiclopropan (tách loại γ)



14.20. a) $CH_3C\equiv CCH_3 \xrightarrow[trans-\text{hidro hóa}]{LiAlH_4} CH_3CH=CHCH_3$
A, trans

$CH_3C\equiv CCH_3 \xrightarrow[cis-\text{hidro hóa}]{H_2(Pd/CaCO_3)} CH_3CH=CHCH_3$
B, cis

Đồng phân hóa vị trí:

$$\underset{(A)}{(CH_3)(H)C=C(H)(CH_3)} \underset{-H^+}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} (CH_3)(H)(H)C^1-\overset{+}{C^2}(H)(CH_3) \underset{H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} (H)(C_2H_5)C=CH_2$$

$$\underset{(B)}{(CH_3)(H)C=C(CH_3)(H)} \underset{-H^+}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} (CH_3)(H)(H)C_1-\overset{+}{C_2}(CH_3)(H) \underset{H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} (H)(C_2H_5)C=CH_2$$

Đồng phân hóa không gian:

Hai cation trung gian hình thành khi proton hóa A và B là đồng nhất vì có sự quay tự do xung quanh liên kết C^1-C^2. Như vậy có thể chuyển từ A sang B và từ B sang A.

Polime hóa: Xuất phát từ dạng proton hóa duy nhất chúng ta sẽ nhận được dạng polime sau:

$$CH_3CH_2-\overset{+}{C}(H)(CH_3) + (CH_3)(H)C=C(H)(CH_3) \longrightarrow (C_2H_5)(CH_3)CH-CH(CH_3)-\overset{+}{C}(CH_3)(H)$$

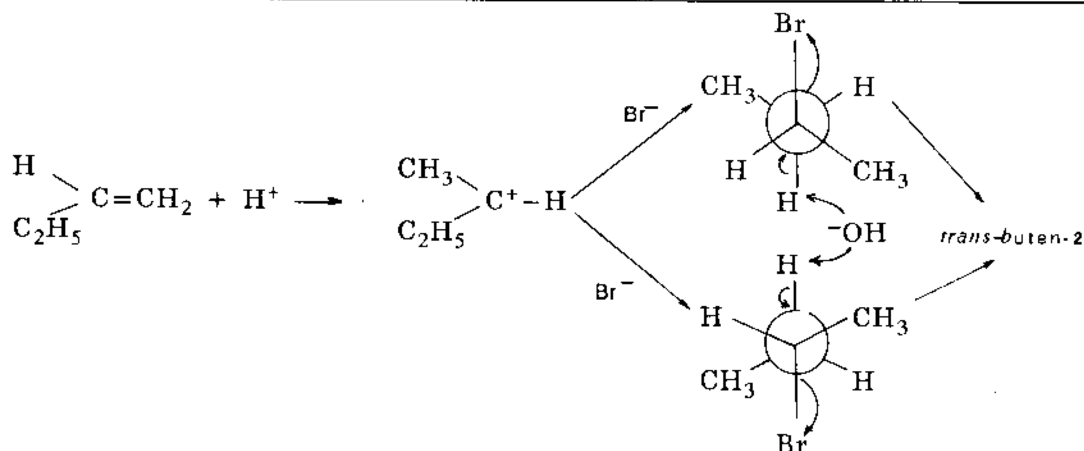
Từ các hợp chất A và B chỉ nhận được cùng một cation dime. Tiếp theo phản ứng phát triển như sau:

$$(C_2H_5)(CH_3)CH-CH(CH_3)-\overset{+}{C}(CH_3)(H) + (CH_3)(H)C=C(H)(CH_3) \longrightarrow (C_2H_5)(CH_3)CH-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH(CH_3)-\overset{+}{C}H(CH_3) \text{ v.v...}$$

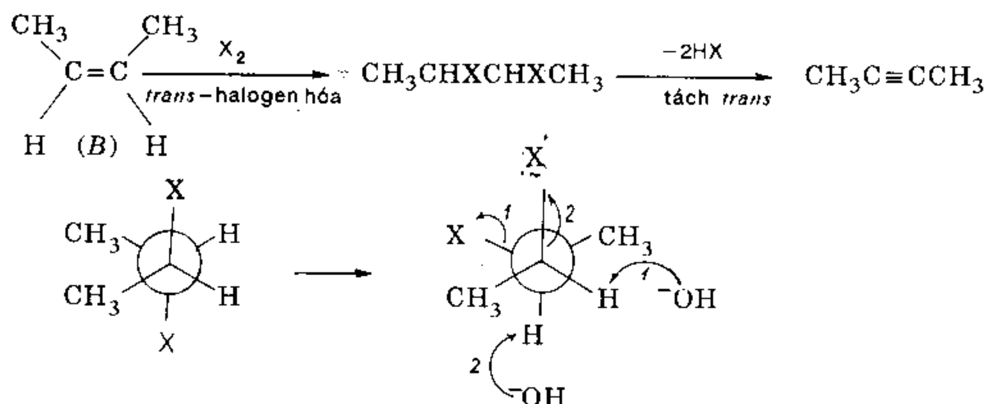
b) $$(H)(C_2H_5)C=CH_2 + HBr \longrightarrow C_2H_5CHBrCH_3 \xrightarrow{OH^-} CH_3CH=CHCH_3$$

Sự cộng hợp và tách loại một phân tử HBr theo quy tắc Maccopnhicop và Zaixep cho phép thực hiện sự chuyển dịch nối đôi.

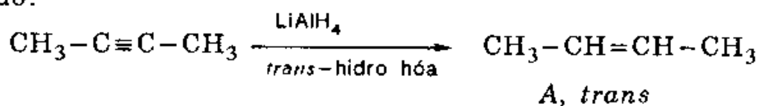
Với quan điểm của hóa lập thể thì sự cộng hợp không đặc thù về mặt lập thể, nhưng nếu xét công thức Niumen dưới đây, nhờ sự quay tự do của nguyên tử cacbon phía sau mà sự tách loại dẫn đến một sản phẩm duy nhất:



c) c_1– *Chuyển từ B sang A:*

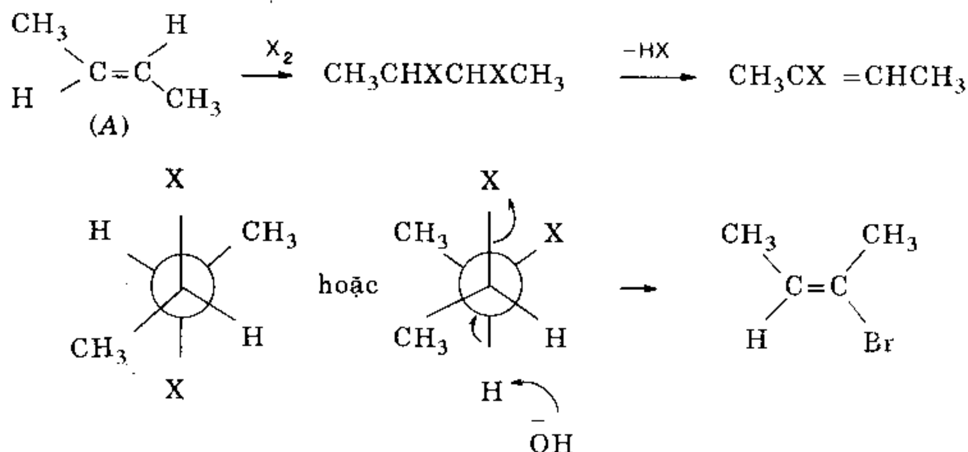


Sau đó:

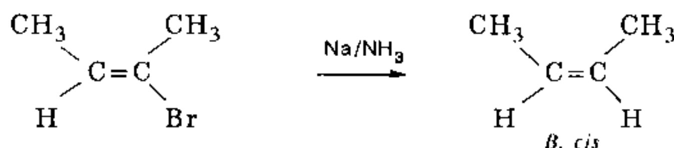


A, trans

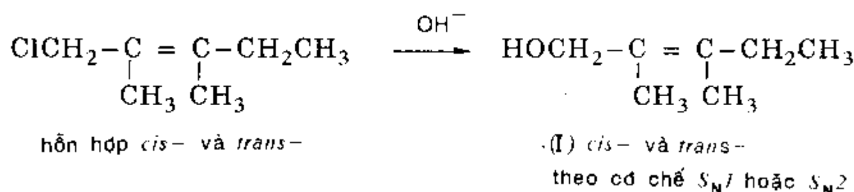
c_2– *Chuyển từ A sang B:*



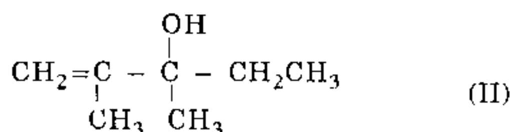
Không thể tách phân tử HX thứ hai vì không ở vị trí đối song song:



14.21. a) Cơ chế tạo thành các ancol:

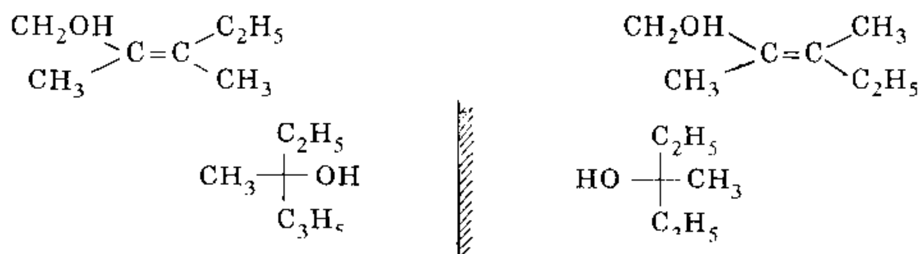


Ngoài ra, khi theo cơ chế S_N1 còn kèm theo chuyển vị anlyl tạo ra ancol (II) raxemic



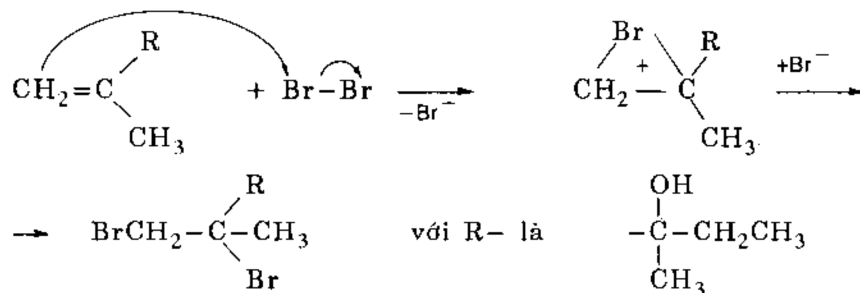
(II)

Kết quả có bốn đồng phân:

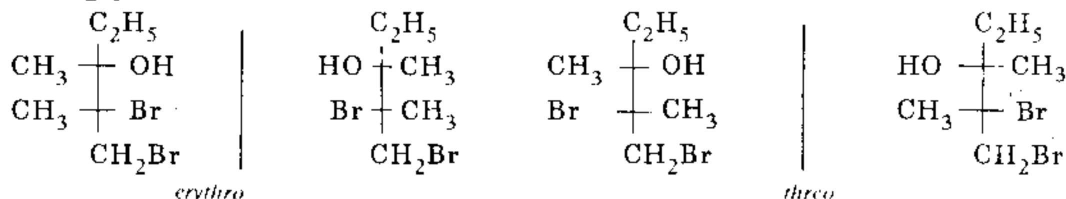


b) Khi cộng hợp với Br_2 trong CCl_4 ta có các sản phẩm sau:

♦ Từ các đồng phân của (II) ta có:



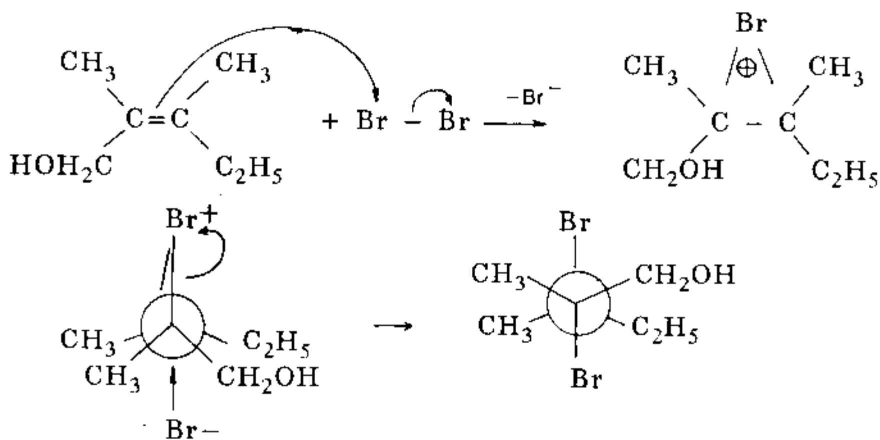
bốn đồng phân là:



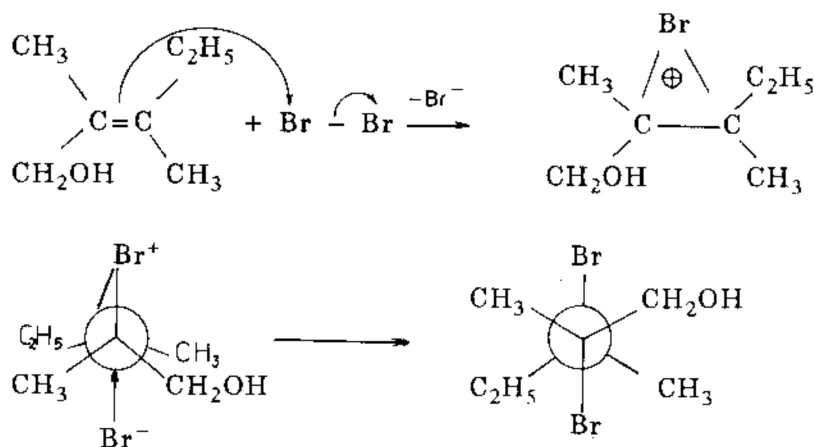
Với lượng khác nhau nên hỗn hợp hoạt động quang học

◆ Từ các đồng phân của (I) ta có:

• Hợp chất I *cis* cho sản phẩm cộng hợp có cấu hình *threo*

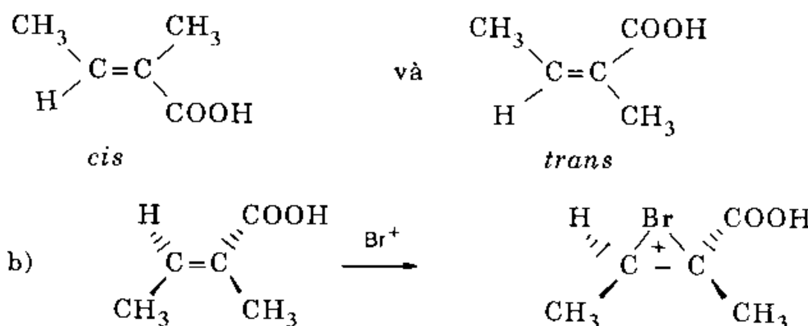


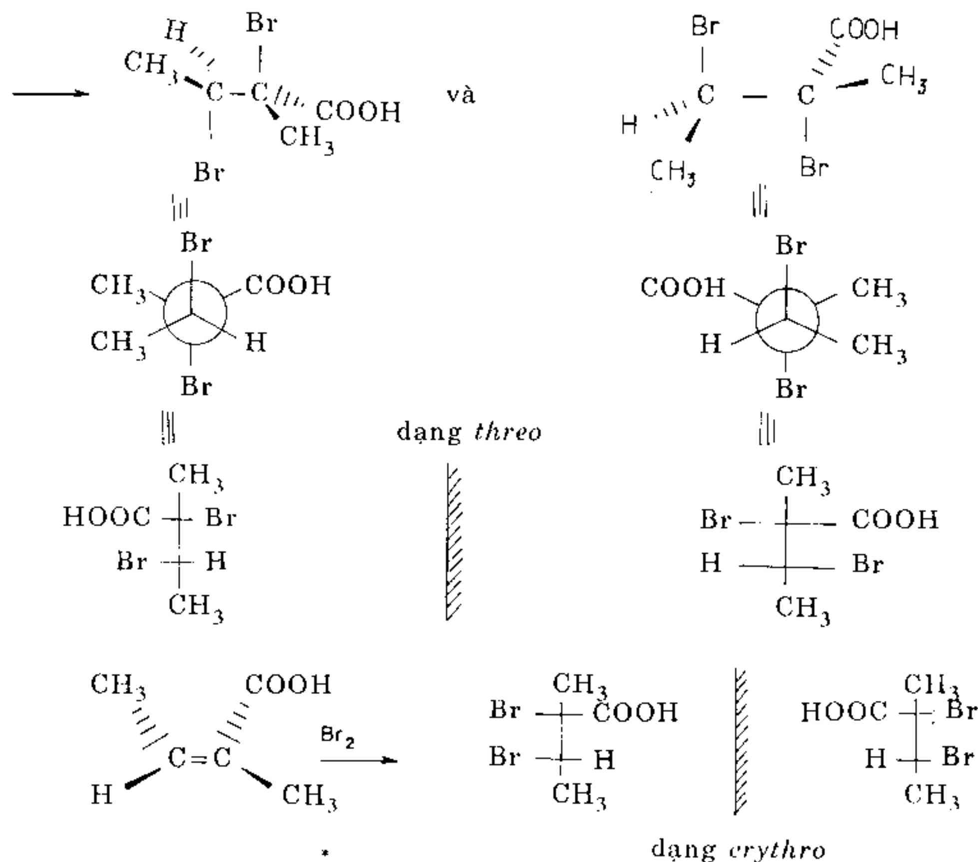
• Hợp chất I *trans* cho sản phẩm cộng hợp có cấu hình *erythro*

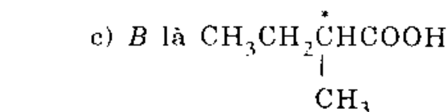


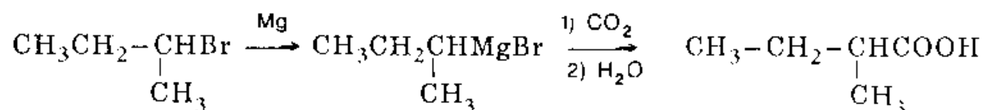
Các hợp chất này sẽ là L hoặc D do phụ thuộc vào Br^- sẽ tấn công vào nguyên tử C nào của ion bromoni, như vậy ta vẫn có bốn đồng phân.

14.22. a) *A* là một axit không no có hai đồng phân:



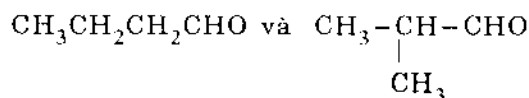




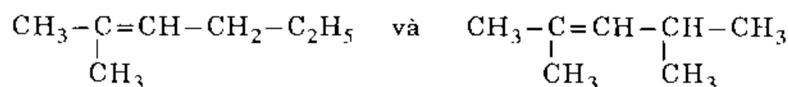


14.23. *B* là một anken vì cho phản ứng ozon phân. *C* cho phản ứng halofom nên có nhóm $CH_3-\underset{|}{C}=O$, do đó công thức khai triển của *C* là CH_3COCH_3.

D không cho phản ứng halofom nên có thể là một trong hai công thức sau:

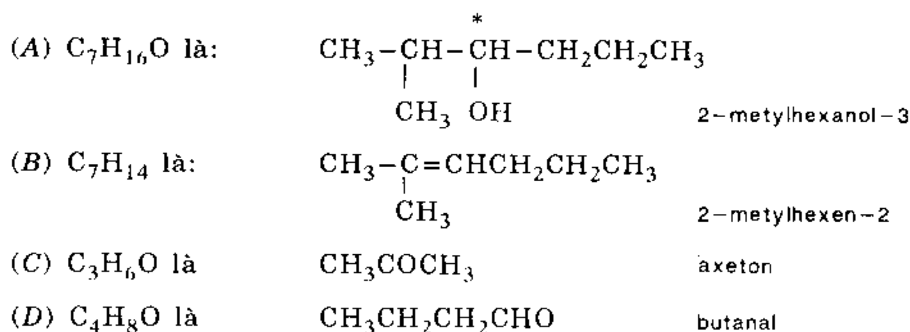


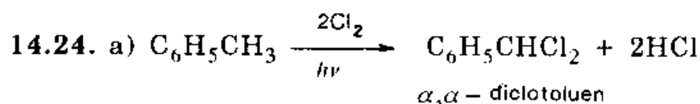
Do đó *B* có một trong hai công thức khai triển sau:

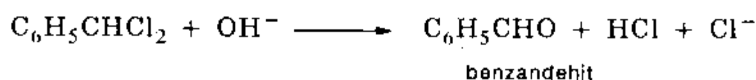


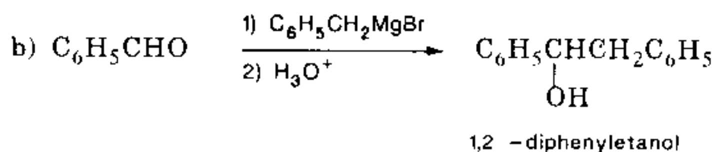
Chất khí được giải phóng ra từ CH_3MgCl và *A* là CH_4. *A* có chứa 1 H linh động

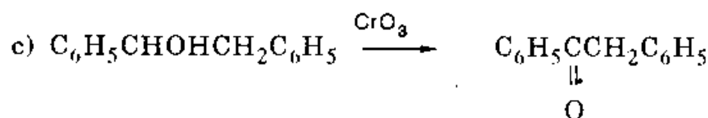
là của nhóm OH vậy *A* là một ancol no. Có thể kiểm tra được bằng phản ứng loại nước của *A* với H_2SO_4 đun nóng cho anken *B*. Có thể có bốn công thức khai triển của ancol nhưng chỉ có một chất là có tính quang hoạt. Vậy:



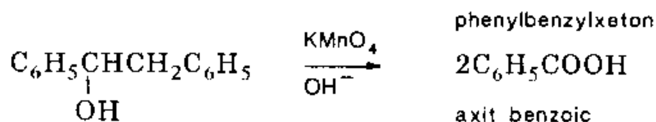


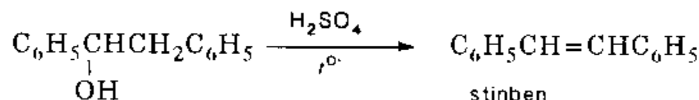






phenylbenzylxeton

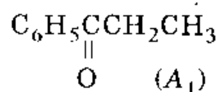


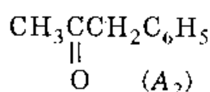


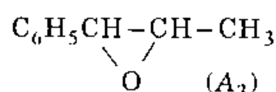
14.25. a) Công thức khai triển của $C_9H_{10}O$:

1. Phản ứng oxi hóa cho hai axit $C_7H_6O_2$ và $C_2H_4O_2$, đó là axit benzoic C_6H_5COOH và axit axetic CH_3COOH.

Điều này chứng tỏ hợp chất thơm chỉ có một nhóm thế và phản ứng oxi hóa thực hiện ở $C\alpha$. Vậy *A* có thể là;







2. Phản ứng với hợp chất Grinha:

Chỉ có hợp chất A_1 cho ancol bậc 3 có 1C*

$$C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3 + CH_3MgBr \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C^*}}-CH_2CH_3$$

Vậy công thức khai triển của A là $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_2H_5$

propiophenon (etylphenylxeton)

b) Công thức khai triển và tên chất $C_{11}H_{14}O$:

Trong môi trường bazơ mạnh các Hα linh động được tách ra và tạo thành cacbanion. Ion này phản ứng với CH_3I theo phản ứng thế S_N2

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{NaNH_2} C_6H_5CO\overset{-}{C}HCH_3 \xrightarrow{CH_3I} C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$

$$\xrightarrow[2)\ CH_3I]{1)\ NaNH_2} C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$$

tert-butylphenylxeton (*B*)

c) Phản ứng của *B* với *tert*–butyl magie clorua

B có nhóm thế kích thước lớn và đặc biệt không có Hα, hơn nữa *tert*–butyl magie clorua có kích thước lớn và có Hβ. Sự tấn công trực tiếp của R^- vào $>C=O$ không xảy ra vì án ngữ không gian. Vì thế trong trường hợp này có phản ứng sau:

$$(C_6H_5)(t\text{-}Bu)C=O + H-CH_2-C_\alpha(CH_3)_2-MgX \longrightarrow (t\text{-}Bu)(C_6H_5)CH-OMgX + (CH_3)_2C=CH_2$$

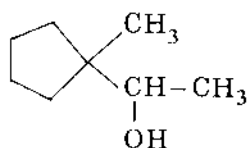
$$(t\text{-}Bu)(C_6H_5)CH-OMgX \xrightarrow{H_2O} (t\text{-}Bu)(C_6H_5)CH-OH \quad (C)$$

14.26. a) *A* cho phản ứng halofom nên có nhóm chức

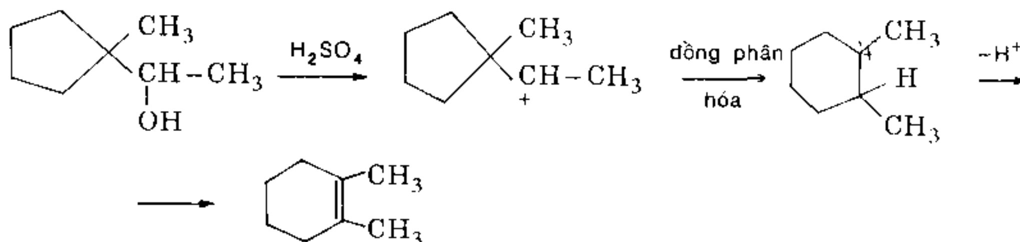
$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}- \quad \text{hoặc} \quad CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$$

A không cho phản ứng cộng với H_2 nên *A* có vòng no và là một ancol bậc 2.

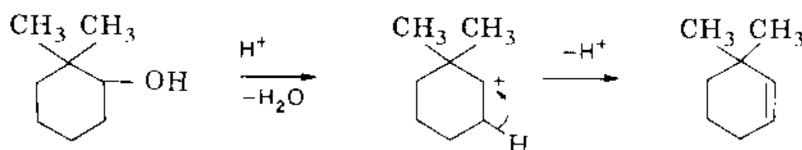
b) Công thức khai triển của *A* là



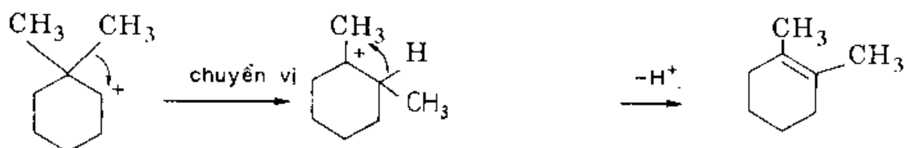
c) Cơ chế phản ứng loại nước:



d) Thông thường phản ứng tách nước xảy ra như sau:



Nhưng cacbocation bậc 2 không bền và anken sinh ra cũng chỉ có 2Hα ít bền nên khuynh hướng chuyển vị nhóm CH_3 tạo gốc bậc 3 bền hơn:

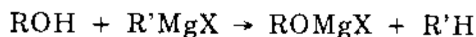


1,2–đimetylxiclohexen có 10Hα bền hơn.

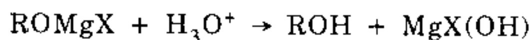
14.27. a) C_3H_6O có thể là anđehit, xeton, ancol, ete,...

– Có thể loại trừ anđehit và xeton (theo đề bài).

– Loại bỏ ancol vì ancol phản ứng với hợp chất cơ magie rồi hoàn trở lại ancol sau khi trung hòa môi trường phản ứng.



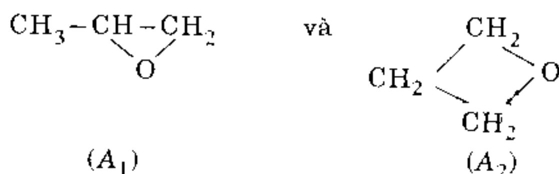
$$ROH + R'MgX \rightarrow ROMgX + R'H$$



$$ROMgX + H_3O^+ \rightarrow ROH + MgX(OH)$$

– *A* không thể là CH_3OCH_3 vì chất này không phản ứng với etyl magie iođua.

Vậy *A* phải là một ete vòng có một trong hai cấu trúc sau:



Hợp chất A_2 đối xứng, khi phản ứng chỉ cho một sản phẩm duy nhất. Trái lại A_1 có thể cho một hỗn hợp tùy theo vị trí tấn công của tác nhân nucleophin $C_2H_5^-$

$$CH_3-\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}H_2 \text{ (vòng } O\text{)} \xrightarrow{C_2H_5MgI} \begin{cases} \xrightarrow{\text{tấn công vào } C^1} CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2CH_3 \quad (B) \text{ chính} \\ \xrightarrow{\text{tấn công vào } C^2} CH_3-CH(C_2H_5)-CH_2OH \quad (C) \text{ phụ} \end{cases}$$

Như vậy:

$CH_3-CH-CH_2$ (vòng O)	$CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_3$	$CH_3-CH(C_2H_5)-CH_2OH$
(A) 1,2-epoxipropan	*(B)* pentanol-2	*(C)* 2-metylbutanol -1

b) $$CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_2CH_3 \quad (D)$$

c) Phản ứng bromofom:

$$CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ Br_2,\ OH^-} CHBr_3 + CH_3CH_2CH_2COOH$$

axit butiric *(E)*

d) $$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[2)\ H_2O_2, OH^-]{1)\ B_2H_6} CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3CH_2CH_2Cl \rightarrow$$

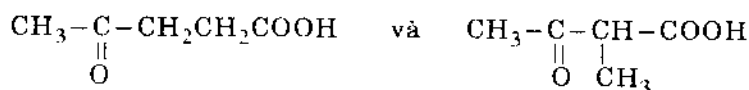
$$\xrightarrow[ete]{Mg} CH_3CH_2CH_2MgCl \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ CO_2} CH_3CH_2CH_2COOH$$

14.28. a) *A* tan trong bazơ loãng, vậy có nhóm $-COOH$

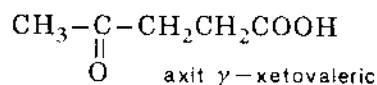
A cho kết tủa với 2,4-đinitrophenylhiđrazin nên có nhóm $>C=O$, do đó *A* có chín đồng phân:

1. $CHOCH_2CH_2CH_2COOH$ — axit 4-fomylbutanoic
2. $CH_3CH(CHO)CH_2COOH$ — axit 3-fomylbutanoic
3. $CHOCH_2CH(CH_3)COOH$ — axit-3-fomyl-2-metyl propanoic
4. $CHO\ C(CH_3)_2COOH$ — axit 2-fomyl-2-metylpropanoic
5. $CH_3COCH_2CH_2COOH$ — axit 4-oxopentanoic
6. $CH_3COCH(CH_3)COOH$ — axit 3-oxo-2-metylbutanoic
7. $C_2H_5COCH_2COOH$ — axit 3-oxopentanoic
8. $CH_3CH_2CH_2COCOOH$ — axit 2-oxopentanoic
9. $(CH_3)_2CHCOCOOH$ — axit 2-oxo-3-metylbutanoic

b) *A* cho phản ứng iođofom, vậy *A* có nhóm CH_3CO- do đó hai công thức thích ứng là *5* và *6*:



c) A không mất CO_2 khi đun nóng vậy A không phải là β−xetoaxit. Vậy công thức chính của A là:



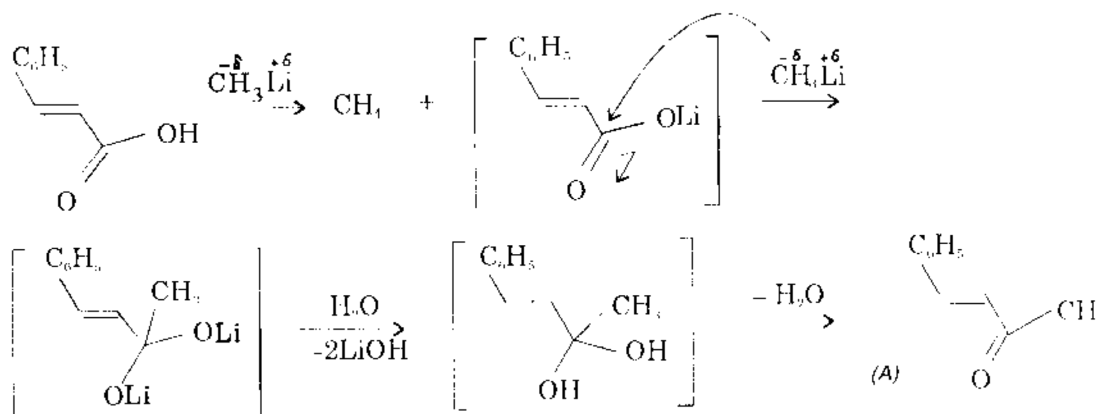
14.29. a) CH_3CH_2COOH tan trong bazơ loãng và lạnh, metyl axetat không tan

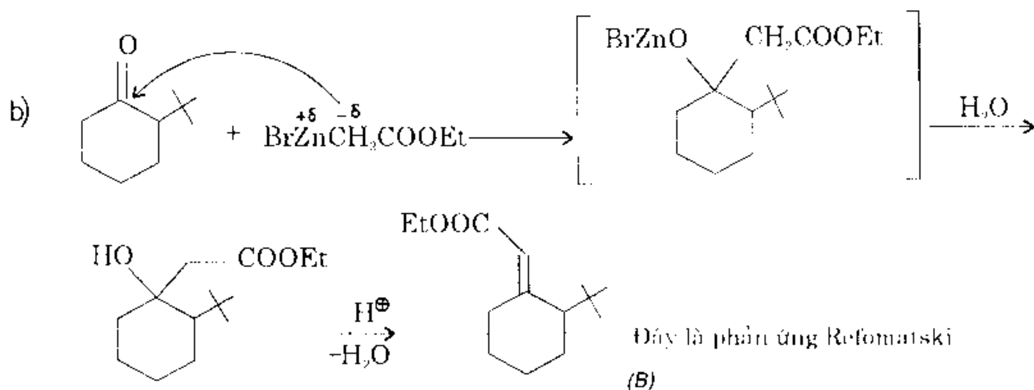
b) Axetyl bromua cho kết tủa AgBr ngay với $AgNO_3$ vì Br linh động, brombenzen khá trơ không cho kết tủa.

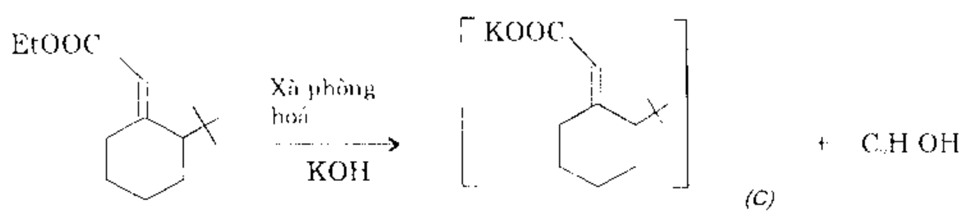
c) Axit isobutiric tan trong bazơ loãng, không cho kết tủa với 2,4−đinitrophenylhiđrazin.

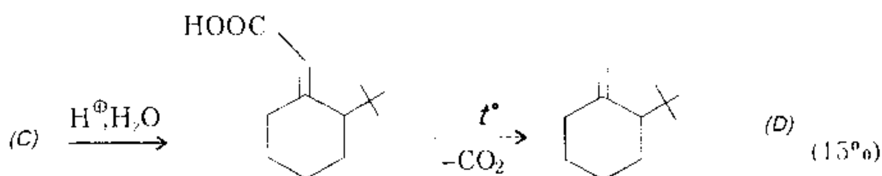
Butanon−2 cho phản ứng iođofom và cho phản ứng với 2,4−đinitrophenylhiđrazin.

14.30. a)

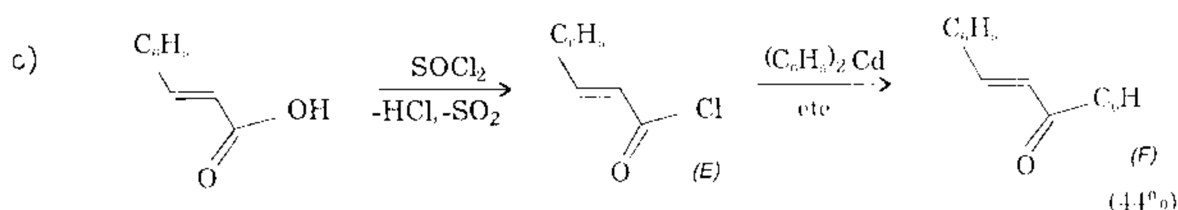




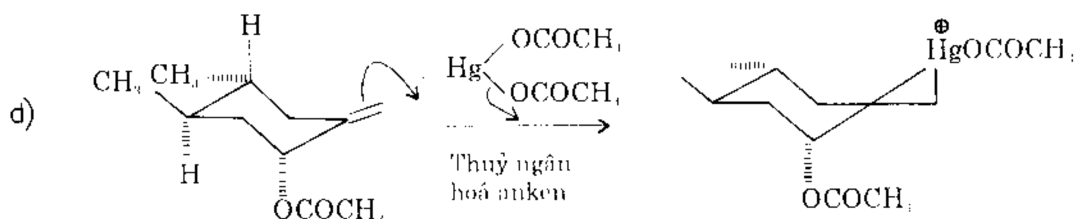


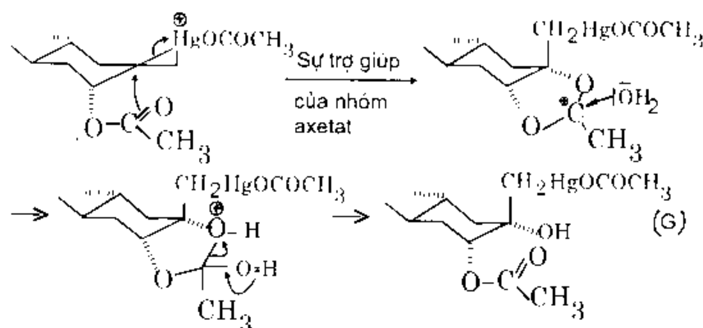


c)

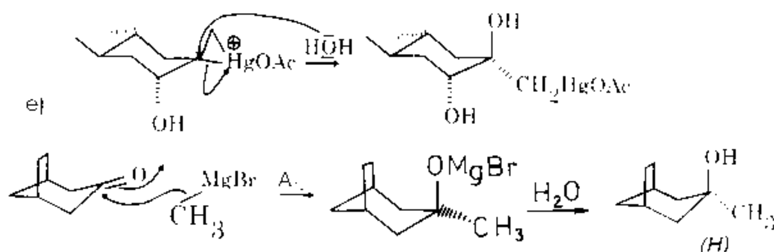


d)

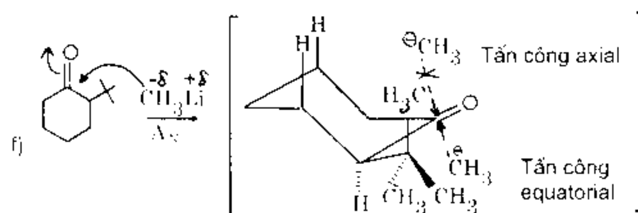




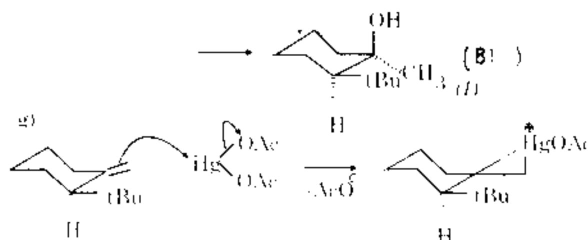
• Axetat là quan trọng bởi vì nếu thay $OCOCH_3$ bằng OH thì một phức thủy ngân ở vị trí *cis* đối với OH sẽ được tạo thành là chủ yếu và phản ứng sẽ tiến triển theo hướng khác.



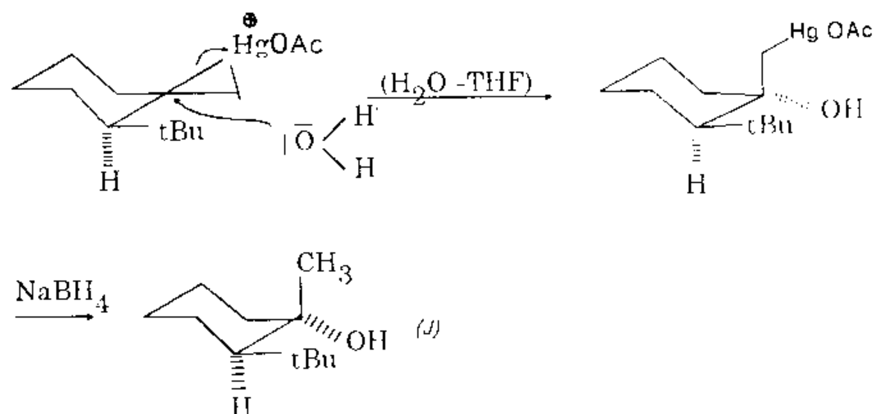
việc đi vào của nhóm metyl ngược với phía cầu etano



• Một nhóm metyl của *tert*−butyl quay lên chiếm một vị trí ngăn cản sự đi vào axial của nhóm metyl nucleophin CH_3^- Do đó có sự tấn công equatorial của nhóm metyl.

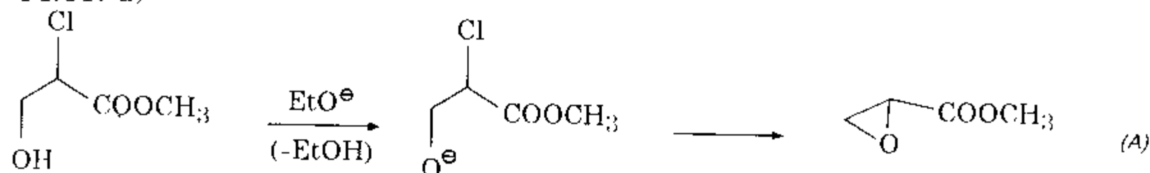


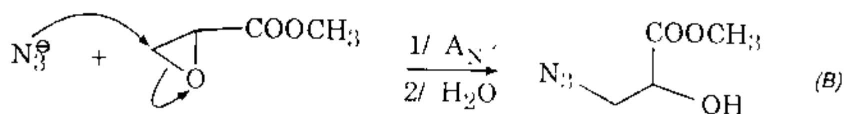
Ac là nhóm axetyl CH_3CO-

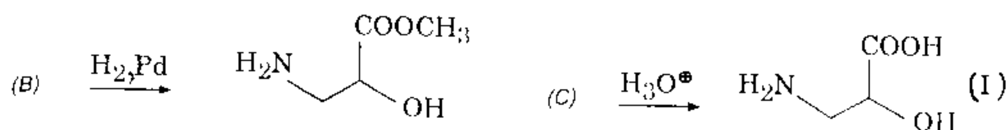


• Đây là phản ứng oxi thủy ngân hóa một anken và tiếp theo là phản ứng tách thủy ngân.

14.31. a)

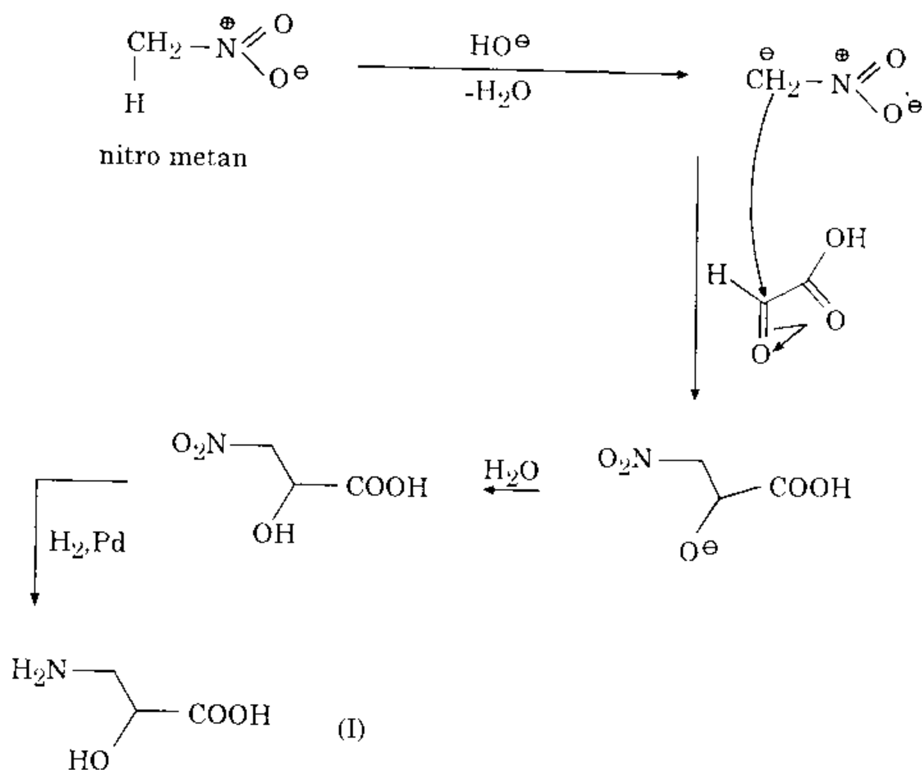




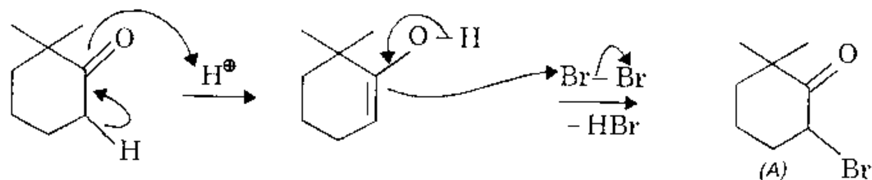


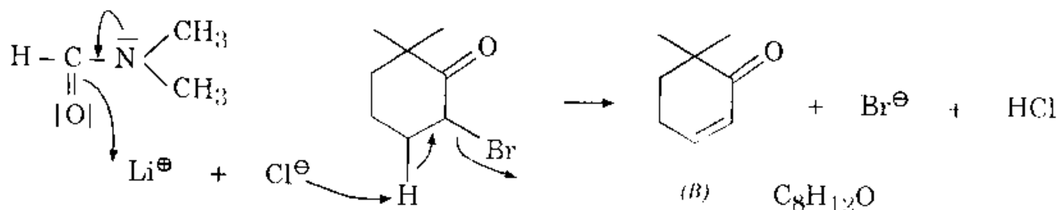
Natri azit NaN_3 $[\ddot{N}=\overset{+}{N}=N]^-Na^+$ **là tác nhân nucleophin**

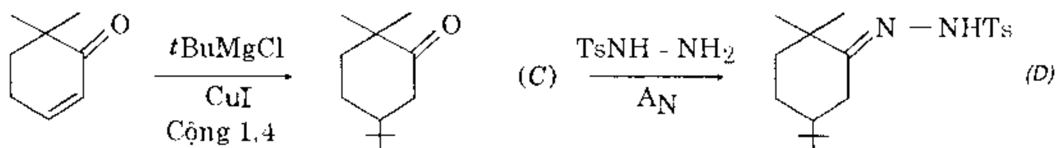
b)

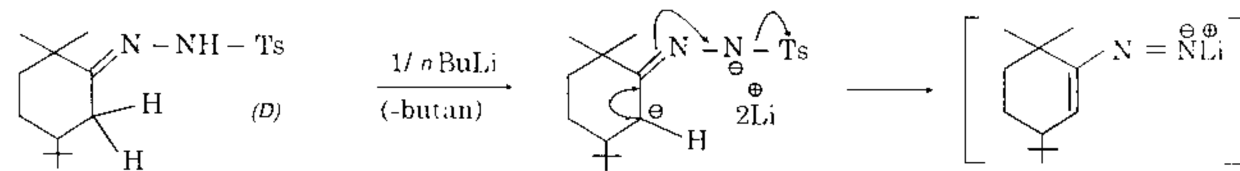


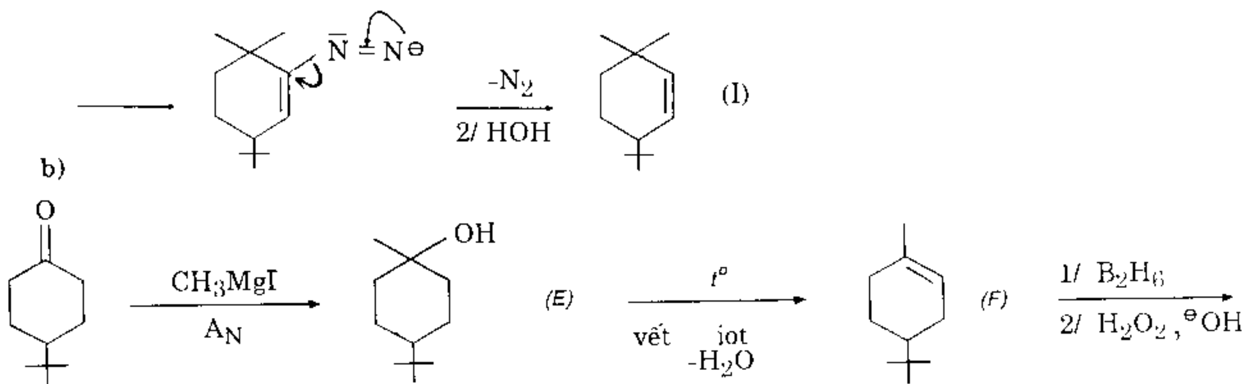
14.32. a)

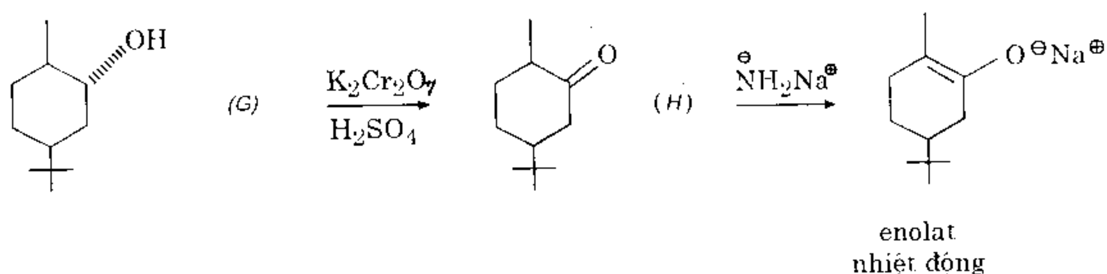

O
H
H⊕
O – H
Br – Br
– HBr
O
(A)
Br

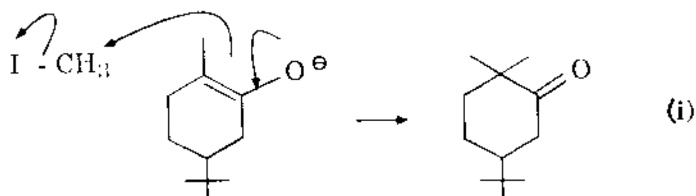

H – C – N
CH3
CH3
|O|
Li⊕
+
Cl⊖
H
O
Br
O
+
Br⊖
+
HCl
(B)
C8H12O

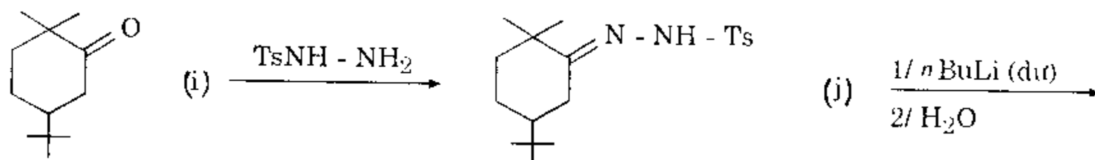

O
tBuMgCl
CuI
Cộng 1,4
O
(C)
TsNH - NH2
AN
N — NHTs
(D)

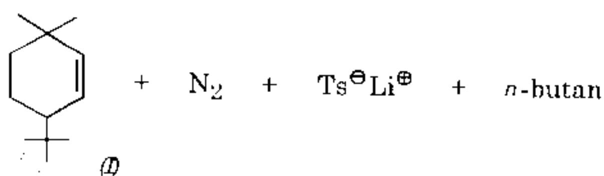

N – NH – Ts
H
H
(D)
1/ nBuLi
(-butan)
N – N – Ts
⊖
H
2Li
N = NLi

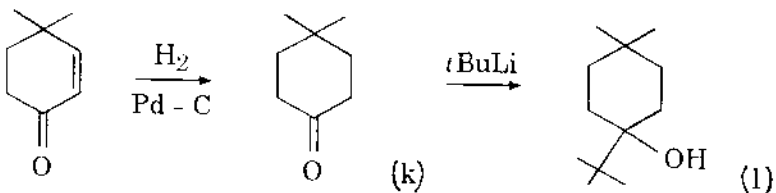

N – N⊖
-N2
2/ HOH
(I)
b)
O
CH3MgI
AN
OH
(E)
t°
vết iot
-H2O
(F)
1/ B2H6
2/ H2O2, ⊖OH

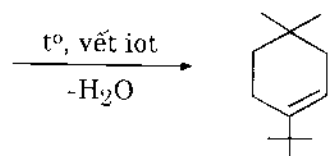










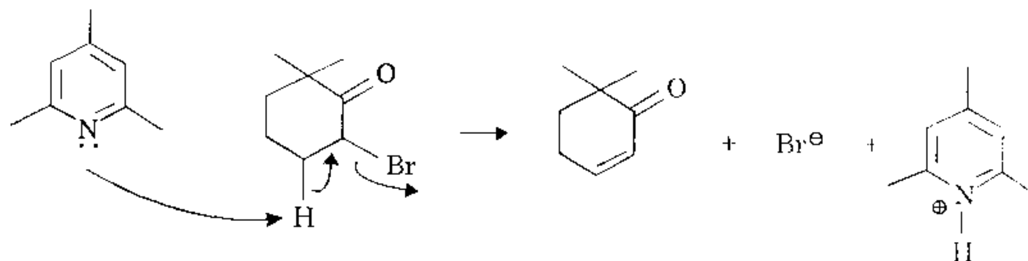


• Việc tổng hợp anken đi từ tosylhiđrazon với sự có mặt proton ở $C\alpha$, là phản ứng Shapiro (chuyển *D* đến *I* và *i* đến *j*)

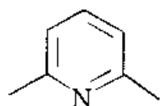
• Việc brom hóa xeton trong môi trường axit H^+ phải qua enol trung gian (tổng hợp *A*)

• Việc điều chế xiclohexanon *B* cũng có thể diễn ra với sự có mặt của một bazơ như colliđin hay lutiđin

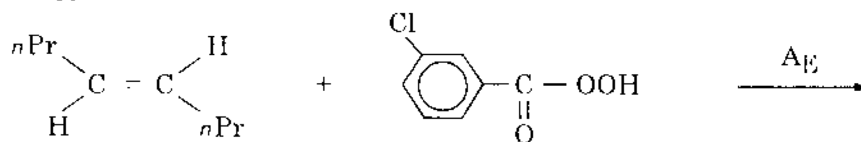
collidin



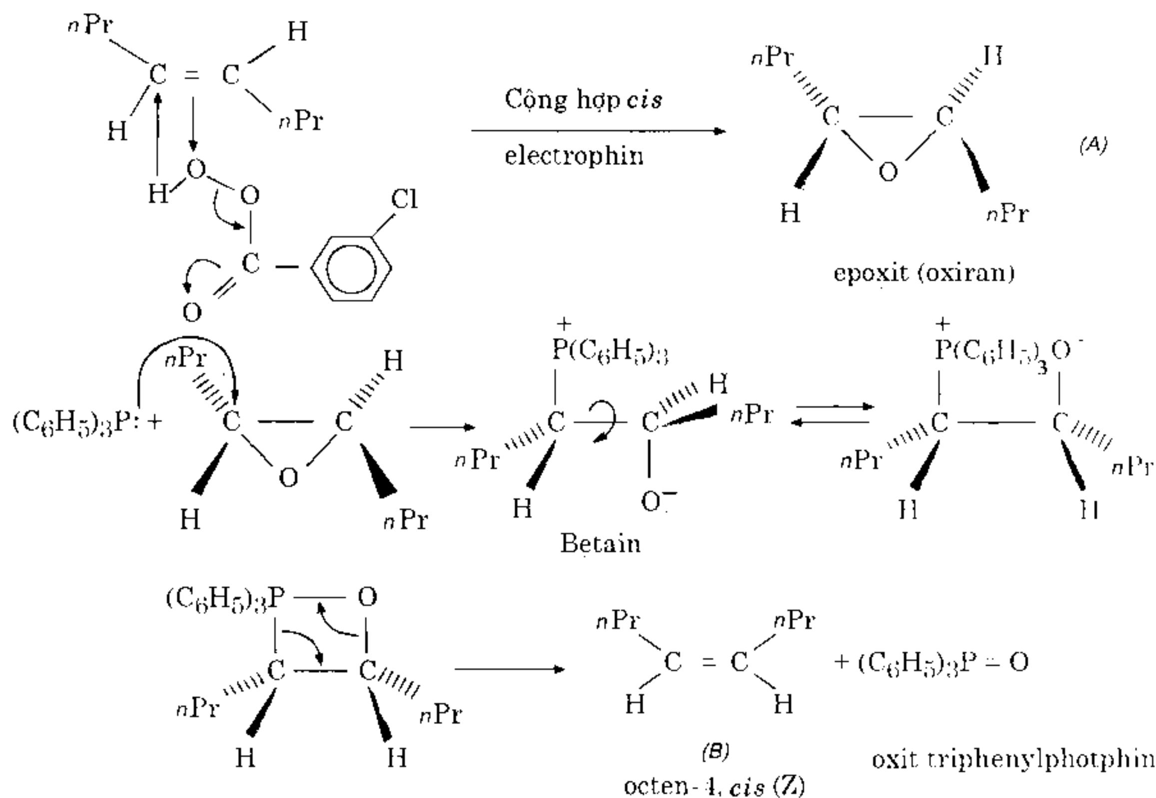
lutidin -2,6



14.33.



octen - 4, *trans(E)* axit *m*-clopebenzoic



Đây là phản ứng Vittic cho phép đồng phân hóa anken *trans* thành *cis* ít bền hơn qua hợp chất trung gian epoxit

(B) $\xrightarrow[\text{Cộng hợp } cis]{OsO_4}$ [osmat vòng] $\xrightarrow{H_2O_2}$ (C)

α - glicol *meso*

(B) + I – I $\xrightarrow{A_E}$ ion iođoni $\xrightarrow[S_N2]{\overset{-}{O}COCH_3.\overset{+}{Ag}}$ AgI↓ +

nhờ sự hỗ trợ của nhóm CH_3COO trong thế nucleophin nội phân tử $\longrightarrow$ + I^- $\xrightarrow{S_N2}$

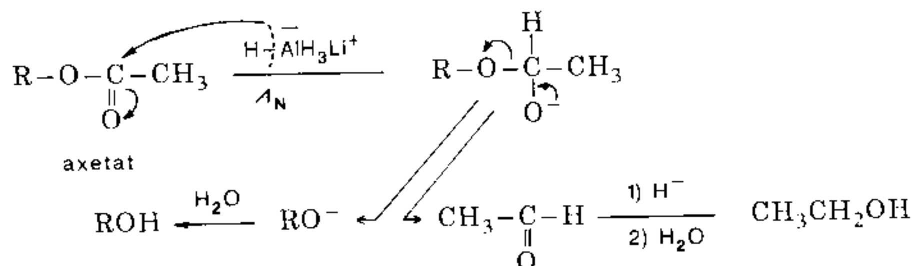
$CH_3C(=O) - \overline{O} - Ag$

$\longrightarrow$ AgI↓ + *D, threo* $\xrightarrow[\text{khử}]{\text{KOH / ancol (xà phòng hóa)}; LiAlH_4}$ *E*, diol-1,2 *threo*

• Hợp chất *C* có cấu hình *meso*, nhận được từ *cis*–octen–4 do cộng hợp *cis* (hiđroxyl hóa bằng osmi tetraoxit)

• Hợp chất *E* có cấu hình *threo* (phản ứng Prevost)

♦ *Ghi chú*: phản ứng xà phòng hóa cho ancol và axit. Phản ứng khử este bằng $LiAlH_4$ cho hai ancol



GS.TSKH. NGÔ THỊ THUẬN

HÓA HỌC HỮU CƠ

PHẦN BÀI TẬP

Chịu trách nhiệm xuất bản : PGS.TS. TÔ ĐĂNG HẢI

Biên tập : ThS.NGUYỄN HUY TIẾN

Sửa chế bản : NGỌC LINH

Trình bày bìa : HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 TRẦN HƯNG ĐẠO – HÀ NỘI

In 1000 cuốn, khổ 19 x 27cm, tại Xưởng in NXB Văn hoá Dân tộc
Quyết định xuất bản số: 136 - 2006/CXB/78 06/KHKT-17/7/2006
In xong và nộp lưu chiểu quý III năm 2006.

206246



Giá: 33.000đ